

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 en sciences en chimie industrielle

**ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE MULTI-
CONSTITUANT DANS LES PROCEDES DE
SEPARATION AVEC TRANSFERT
ET REACTION CHIMIQUE**

Présentée par :

LAIADI Djemoui

Soutenue publiquement le /.... / 2013

Devant le jury composé de :

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

A mon père et ma mère
A mes sœurs et mes frères
A tous mes amis

Remerciements

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

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

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

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

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

TITRE: ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE MULTI-CONSTITUANT DANS LES PROCEDES DE SEPARATION AVEC TRANSFERT ET REACTION CHIMIQUE

Résumé

Les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires (eau-acide acétique- Méthyle isobutyle cétone (MIBK)), (eau -acide acétique – dichlorométhane) et (eau - acide lactique - Méthyle isobutyle cétone (MIBK)), (eau + acide acétique + alcool isoamylique), (eau + acide lactique + alcool isoamylique), (eau + acide acétique + éthyle acétate) et (eau + acide lactique + éthyle acétate);et le système quaternaire (eau + acide acétique + acide lactique + alcool isoamylique) est étudié à température constante $20\pm 1^\circ\text{C}$ et pression atmosphérique. La fiabilité des données d'équilibre (conodale) a été vérifiée par les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. Pour l'étude de l'efficacité d'extraction de solvants, les courbes de distribution et de sélectivité ont été tracées. En outre, les paramètres d'interaction pour les modèles UNIQUAC et NRTL ont été récupérés à partir des résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'une combinaison de la méthode d'homotopie et l'algorithme génétique.

Dans ce travail un algorithme intégré d'optimisation- simulation a été développé à, inversement, estimez les paramètres d'interaction et avait été appliqué à la simulation de l'extraction liquide avec réaction chimique.

En conclusion, ces résultats démontrent que le procédé d'optimisation proposé est très commode pour estimer les paramètres d'interaction pour des systèmes proposés.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, Système multiconstituants, Modèle de coefficient d'activité. Méthode d' homotopie, Réaction chimique; Optimisation

TITLE: STUDY OF THE MULTI-COMPONENT MASS TRANSFER IN THE PROCESS SEPARATION WITH TRANSFER AND CHEMICAL REACTION

Abstract

Liquid-liquid equilibrium (LLE) measurements of the solubility (binodal) curves and tie-line end compositions were carried out for the ternary systems (water+ acetic acid + dichloromethane), (water + acetic acid + methyl isobutyl ketone), (water + lactic acid+ methyl isobutyl ketone) (water + acetic acid + iso-amyl alcohol), (water + lactic acid + iso-amyl alcohol), (water + acetic acid + ethyl acetate) and (water + lactic acid + ethyl acetate); and quaternary system (water + acetic acid + lactic acid + iso-amyl alcohol) is studied at constant temperature $20 \pm 1^\circ\text{C}$ and ambient pressure.. The reliability of the experimental tie-line data was ascertained by means of the Othmer-Tobias and Hand correlations. For the extraction effectiveness of solvents, the distribution and selectivity curves were plotted. In addition, the interaction parameters for the UNIQUAC and NRTL models were retrieved from the obtained experimental results by means of a combination of the homotopy method and the genetic algorithm.

In this work Inverse problem optimization-simulation method is applied to estimate the interaction parameters for the reactive system.

Finally, these results demonstrate that the optimization procedure proposed is very convenient for estimating the interaction parameters for the proposed systems.

Keywords: Phase equilibria model, ternary and quaternary system, Activity coefficients models, Homotopy method, Optimization.

ملخص

ان معطيات توازن محلول-محلول لمجموعة الأنظمة الثلاثية (ماء + حمض الخل ميثيل ايزو بيتيل كيتون)، (ماء + حمض الخل ثنائي كلورو ميثان)، (ماء + حمض اللبن + ميثيل ايزو بيتيل كيتون)، (ماء + حمض الخل + كحول إيزوأميليك)، (ماء + حمض اللبن + كحول إيزوأميليك)، (ماء + حمض الخل + إيثيل أستات) و(ماء + حمض اللبن + إيثيل أستات)؛ والنظام الرباعي (ماء + حمض الخل + حمض اللبن + كحول إيزوأميليك) تمت دراستها عند درجة حرارة ثابتة 20 ± 1 د م و تحت ضغط جوي . لمعرفة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طريقة أوتمار- توبياس و طريقة هاند لإثبات صحة هذه النتائج. من أجل تقييم فعالية المذيب العضوي قمنا بحساب معامل التوزيع الاختيارية.

بالإضافة إلى استعمال بعض النماذج الترموديناميكية كنموذج UNIQUAC و NRTL لاستنتاج عناصر التداخل لمجموعة الأنظمة الثلاثية انطلاقاً من التنسيق بين طريقة اوموتوبي و الخوارزمية الجينية.

في هذا العمل قمنا بتطوير خوارزميات المحاكات لإيجاد عناصر التداخل لنظام ذو تفاعل كيميائي. الاتفاق بين الملاحظة التجريبية والمحاكاة مشجعة، وخصوصاً النماذج المستخدمة التي أثبتت أنها مناسبة لتقدير عناصر التداخل لمجموعة الأنظمة المفروضة.

الكلمات المفتاحية: توازن الأطوار الانظمة متعدد العناصر، نماذج معامل الفعالية، طريقة اوموتوبي، تفاعل كيميائي، الامتثالية.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	
RESUME.....	I
ABSTRACT.....	II
ملخص	III
SOMMAIRE.....	IV
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
INTRODUCTION GENERALE.....	2
CHAPITRE I : LES ACIDES CARBOXYLIQUES	
I .1. Définitions.....	5
I .2.Nomenclature.....	6
I .2 .1. Systématique.....	6
I .2.2. Usuelle.....	6
I .3. Etat naturel.....	7
I .3.1. Acides gras.....	7
I .3.2. Hydroxy-acides.....	8
I .3.3. Céto-acides.....	8
I .4. Méthodes de préparation des acides carboxyliques.....	8
I .5. Les monoacides carboxyliques.....	9
I.5.1. Acide formique.....	9
I.5.1.1. Propriétés.....	9
I.5.1.2. Production.....	10
I.5.1.3. Utilisation.....	10
I.5.2. Acide acétique.....	11
I.5.2.1. Propriétés.....	11
I.5.2.2. Production.....	12

I.5.2.3. Utilisation.....	12
I.5.3. Acide lactique.....	12
I.5.3.1. Propriétés.....	12
I.5.3.2. Production.....	14
I.5.3.3. Utilisation.....	15
I.5.4. Acide Propionique.....	15
I.5.4.1. Propriétés.....	15
I.5.4.2. Production.....	16
I.5.4.3. Utilisation.....	17
I.6. Eléments Bibliographiques.....	17
I.7. Conclusion.....	21
CHAPITRE II : LES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE	
II.1 Condition d'équilibre.....	23
II.2 Aspects thermodynamiques.....	24
II.3 Diagramme ternaire	26
II.4 Influence de la température et de la pression sur les diagrammes	26
II.5 Les droites d'équilibre (conodales).....	28
II.6 Paramètres de suivi	28
II.6.1. Le coefficient de distribution ou de partage	28
II.6.2. Sélectivité	29
II.6.3 Facteur de Séparation	29
II.7.Calcul des équilibres liquide-liquide.....	29
II.8. La relation de Gibbs-Duhem	31
II.9 Les modèles de coefficient d'activité	31
II.9.1 Modèle WILSON	32
II.9.2.Modèle NRTL (Non RandomTowLiquids)	33
II.9.3 Modèle UNIQUAC (Universal Quasi chemical Activity coefficient).....	35
II.9.4. Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient).....	36
CHAPITRE III: PROCEDURE EXPERIMENTALE	
III.1.Matérielles, Produits et Technique expérimentale.....	40
III.2 Techniques expérimentales	41
III.2.1 Construction de la courbe de solubilité pour les systèmes ternaires	41
III.2.2. Construction des droites d'équilibres pour les systèmes ternaires	46
III.2.3 Construction des courbes binodale et conodales pour les systèmes quaternaires	46

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Les systèmes ternaires.....	50
IV.1.1 Système Eau - Acide- Acétique- Dichlorométhane	51
IV.1.2 Système Eau - acide acétique – MIBK.....	52
IV.1.3 Système Eau - acide lactique – MIBK	53
IV.1.4 Système Eau + acide acétique + alcool isoamylique.....	54
IV.1.5 Système Eau + acide lactique + alcool isoamylique.....	54
IV.1.6 Système Eau + acide acétique + éthyle acétate	55
IV.1.7 Système Eau + acide lactique + éthyle acétate.....	56
IV.1.8 Comparaison entre les systèmes ternaires.....	57
IV.1.9 Points critiques pour les systèmes ternaires.....	58
IV.1.10 Paramètres de suivi.....	59
IV.1.11 Fiabilité des données expérimentales.....	62
IV.2 Etude d'équilibre liquide -liquide des systèmes quaternaires.....	65
IV.2.1 Points critiques pour les systèmes quaternaires	68
IV.2.2 Paramètres de suivi	69
IV.2.2.1 La Sélectivité.....	70
IV.2.3 Fiabilité des données expérimentales.....	71
IV.4 Modélisation des équilibres liquide-liquide et calcul des paramètres d'interaction.....	73
IV.4.1 Calcul des équilibres de phases liquide-liquide.....	73
IV.4.2 Méthode d'homotopique.....	74
IV.4.2 Estimation des paramètres d'interaction binaire	75
IV.4.3 Test du modèle - Prédiction des équilibres ternaires.....	75
IV.4.4 Méthode d'optimisation - Algorithme Génétique.....	76
IV.4.4 Résultats de modélisation.....	76

CHAPITRE V: EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE AVEC REACTION**CHIMIQUE**

V.1. Les équations de Maxwell-Stefan (M-S).....	81
V.1.1 Equations de Maxwell-Stefan pour les systèmes à plusieurs constituants.....	83
V.1.2 Les systèmes électrolytes.....	85
V.2. Coefficient de diffusion pour les systèmes à plusieurs constituants.....	87
V.3. Equation de continuité.....	88
V.4 Modélisation du processus d'extraction liquide-liquide	89
V.4.1 Généralité thermodynamiques	89

V.4.2 Modèle UNIQUAC.....	92
V. 4.3 Détermination des paramètres d'interactions	94
CONCLUSION GENERALE.....	98
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	101
ANNEXE	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : LES ACIDES CARBOXYLIQUES

Figure I.1: Structure tri-dimensionnelle de l'acide palmitique	7
Figure I.2: Structure tri-dimensionnelle de l'acide pyruvique	8
Figure I.3: Structure tri-dimensionnelle de l'acide acétique.	11
Figure I.4: Utilisations Mondiales de l'Acide Acétique	12
Figure I.5: Structure tri-dimensionnelle de l'acide lactique	13
Figure I.6: Production de L'acide Lactique par Fermentation de Résidus Agricoles	14

CHAPITRE II : LES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

Figure II.1: Système ternaire : diagramme triangulaire	26
Figure II.2: L'influence de la température sur la zone de miscibilité	27
Figure II.3: L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité	27
Figure II.4: Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conodale) d'un système ternaire partiellement miscible	28
Figure II.5: Cellule élémentaire d'un mélange à n constituant	33

CHAPITRE III: PROCEDURE EXPERIMENTALE

Figure III.1: La courbe d'étalonnage du système (eau + acide lactique + MIBK)	42
Figure III.2 : La courbe d'étalonnage du système (eau + acide acétique + MIBK)	43
Figure III.3: La courbe d'étalonnage du système (eau + acide acétique + Dichlorométhane).	43
Figure III.4: La courbe d'étalonnage du système (eau+acide acétique+ alcool isoamylique).	44
Figure III.5: La courbe d'étalonnage du système (eau+ acide lactique + alcool isoamylique).	44
Figure III.6: La courbe d'étalonnage du système (eau + acide acétique + éthyle acétate)	45
Figure III.7: La courbe d'étalonnage du système (eau + acide lactique+ éthyle acétate)	45
Figure III.8: La courbe d'étalonnage du système (eau + M = 0.2 + alcool isoamylique)	47
Figure III.9: La courbe d'étalonnages du système (eau + M = 0.4 + alcool isoamylique)	47
Figure III.10: Courbe d'étalonnage du système (eau + M = 0.6 + alcool isoamylique)	48
Figure III.11: Courbe d'étalonnage du système (eau + M = 0.8 + alcool isoamylique)	48

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure IV.1: Diagramme d'équilibre du système ternaire (eau+acide acétique + Dichloromethane)	51
Figure IV.2: Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide acétique + MIBK)	52
Figure IV.3: Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide lactique + MIBK)	53
Figure IV.4: Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide acétique+ alcool isoamylique).	54
Figure IV.5: Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide lactique + alcool isoamylique)	55
Figure IV.6: Diagramme d'équilibre expérimental du système ternaire (Eau + acide acétique + éthyle acétate)	56
Figure IV.7: Diagramme d'équilibre du système ternaire (eau + acide lactique + éthyle acétate)	57
Figure IV.8: Comparaison de la zone de miscibilité pour l'acide acétique	57
Figure IV.9: Comparaison de la zone de miscibilité pour l'acide lactique	58
Figure IV.10-a: Corrélation d'Othmer-Tobias	62
Figure IV.10-b: Corrélation d'Othmer-Tobias	63
Figure IV.11-a: Corrélations de Hand	63
Figure IV.11-b : Corrélations de Hand	64
Figure IV.12 : Diagramme d'équilibre du système (eau + M=0.2 + alcool isoamylique)	66
Figure IV.13: Diagramme d'équilibre du système (eau + M= 0.4 + alcool isoamylique)	67
Figure IV.14: Diagramme d'équilibre du système (eau + M= 0.6 + alcool isoamylique)	67
Figure IV.15 : Diagramme d'équilibre du système (eau + M= 0.8 + alcool isoamylique)	68
Figure IV.16 : Courbe de coefficient de distribution pour chaque système	69
Figure IV.17 : Courbe du facteur de séparation chaque système	70
Figure IV.18 : Sélectivité de chaque système quaternaire.	71
Figure IV.19 : Corrélation d'Othmer-Tobias	72
Figure IV.20 : Corrélation de Hand	72

CHAPITRE V: EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE AVEC REACTION

CHIMIQUE

Figure V.1: Bilan des forces sur un volume élémentaire dans la direction z	82
Figure V.2: Organigramme de l'algorithme de calcul	95

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : LES ACIDES CARBOXYLIQUES

Tableau I.1 : Les groupes caractéristiques des dérivées.	6
Tableau I.2: Noms et Sources des Mono Acides Carboxyliques	7
Tableau I.3 : Propriétés Physiques de l' Acide Formique	10
Tableau I.4 : Propriétés Physiques de l' Acide Acétique	11
Tableau I.5 : Propriétés Physiques de l' Acide Lactique	14
Tableau I.6: Propriétés Physiques de l' Acide Propionique	16

CHAPITRE III : PROCEDURE EXPERIMENTALE

Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés	41
---	----

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.1: Données d'équilibre expérimental (conodales) du système (eau + acide acétique + Dichloromethane) en fraction massique	51
Tableau IV.2: Données d'équilibre expérimental (tie-line) du système (eau -acide acétique - MIBK) en fraction massique	52
Tableau IV.3: Données d'équilibre expérimental (tie-line) du système (eau -acide lactique - MIBK) en fraction massique	53
Tableau IV.4: Données d'équilibres expérimentaux (conodales) du système (eau + acide acétique + alcoolisoamylique) en fraction massique.	54
Tableau IV.5: Données d'équilibres expérimentaux (conodales) du système (eau + acide lactique + alcool isoamylique) en fraction massique	54
Tableau IV.6: Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide acétique + éthyle acétate) en fraction massique.	55
Tableau IV.7: Données d'équilibre expérimental (conodales) du système (Eau + acide lactique éthyle acétate) en fraction massique.	56
Tableau IV.8: Les Valeurs estimées du point critique pour les quatre systèmes ternaires	59
Tableau IV.9: Les coefficients de distributions (D_{acide} , D_{eau}) et le facteur de séparation (β) pour chaque système	60
Tableau IV.10: Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système	64

Tableau IV.11 : Les données d'équilibre (conodale) pour le système quaternaire	65
Tableau IV.12: Les valeurs du point critique pour chaque système	68
Tableau IV.13: Coefficient de distribution et le facteur de séparation pour le système quaternaire.	69
Tableau IV.14: Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système	72
Tableau IV.15: Paramètres structuraux pour les constituants purs pour le modèle UNIQUAC	73
Tableau IV.16: Comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive	77
Tableau IV.17: Les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes référés (UNIQUAC)	78
Tableau IV.18: Les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes référés (NRTL ($\alpha=0.2$))	78

CHAPITRE V: EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE AVEC REACTION

CHIMIQUE

Tableau V.1: Les valeurs de paramètres d'interactions du système (ZnSO ₄ / H ₂ SO ₄ / D2EHPA(H ₂ R ₂))	96
--	----

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

1. Introduction

Les acides carboxyliques, largement utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et chimiques, sont des produits chimiques importants. La technologie de fermentation en particulier, a connu depuis plus d'un siècle pour la production des acides organiques, les acides ont été produits dans des solutions aqueuses. Ils ont des effets inhibiteurs graves sur le taux de conversion. Ainsi que l'existence des acides carboxyliques dans les eaux usées industrielles est un problème important de l'environnement, en raison de leur forte affinité pour l'eau.

Plusieurs méthodes de séparation ont été pratiquées pour récupérer les acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses tels que l'extraction liquide-liquide, l'adsorption, l'évaporation, ultrafiltration, la cristallisation, précipitation et séchage.

La plupart des procédés physiques de fractionnement font appel au transfert de matière entre deux phases : liquide et vapeur pour la distillation et l'absorption ; liquide et liquide pour l'extraction par solvant. L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

2. Objectifs de ce travail

L'objectif principal de ce travail consiste à expliciter et comprendre l'effet de l'efficacité du solvant sur le processus d'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques. Différents systèmes ternaires et quaternaires ont fait l'objet de cette étude et aussi à partir la détermination des paramètres telle que, le facteur de séparation, coefficient de distribution et la sélectivité du solvant, qui dépendent proportionnellement de l'efficacité, ainsi que la détermination des paramètres d'interaction des deux modèles thermodynamique UNIQUAC

et NRTL des systèmes ternaires à l'aide d'une combinaison de la méthode d'homotopie (méthode de continuation) et les algorithmes génétiques.

3. Plan du Thèse

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

Le premier chapitre est constitué d'une revue bibliographique donnant une présentation générale des acides carboxyliques. Cette étude bibliographique décrit brièvement l'état naturel des acides carboxyliques, ainsi que leurs synthèses suivant leurs applications industrielles et les monoacides carboxyliques qui sont d'une grande importance sur le plant industriel sont également présentés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'équilibre liquide-liquide (diagramme ternaire, isotherme de solubilité, courbe de distribution et courbe de sélectivité) et aussi présente quelque modèles thermodynamiques tels que NRTL, UNIQUAC, UNIFAC et WILSON.

Les chapitres III et IV mentionneront les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre pour différents systèmes étudiés et les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Dans le dernier chapitre on présentera le modèle de transfert de matière, particulièrement pour le cas où plusieurs constituants sont mis en jeu en présence de réactions chimiques complexes.

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

Chapitre **1**

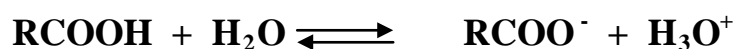
LES ACIDES CARBOXYLIQUES

CHAPITRE I

LES ACIDES CARBOXYLIQUES

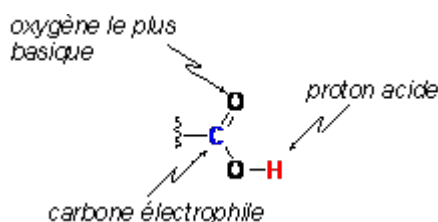
Les acides carboxyliques possèdent le groupement fonctionnel COOH. Ce sont des acides faibles au sens de Bronsted. Ils peuvent être transformés en produits dérivés tels que : esters, anhydrides d'acides, halogénures d'acides, amides. Ces dérivés sont plus réactifs que les acides eux-mêmes. Comme pour les cétones et aldéhydes en alpha du groupe COOH est légèrement mobile. Enfin, il est possible de décarboxyler les acides, c'est à dire de leur faire perdre le CO₂ par chauffage. [1]

En solution dans l'eau, l'acide se dissocie partiellement en ion carboxylate, selon l'équation :[2]



I.1.Définition

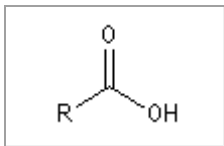
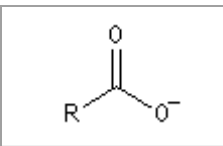
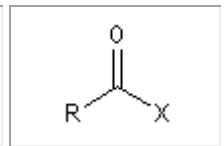
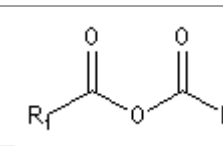
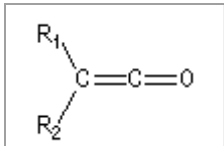
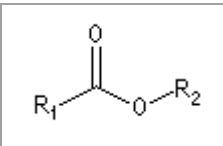
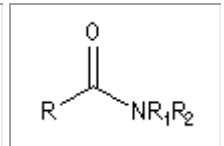
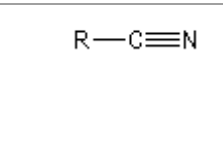
Les acides carboxyliques sont des composés comprenant un hydrogène mobile (c'est-à-dire un proton acide) et un carbone électrophile susceptible de recevoir des attaques de nucléophiles. Ils répondent à la formule générale R(CO₂H)_m (avec m=1 ou 2 et R=C_nH_{2n+2-m}).[3,4]



On les trouve de manière abondante dans la nature sous la forme d'acide gras (lipide) et ils sont très importants en chimie industrielle. Ils forment une classe de composés caractérisés par la présence du groupe fonctionnel *carboxyle*-COOH. Le nom de ce groupe caractéristique rappelle qu'il est constitué formellement d'un groupe carbonyle-CO-et d'un groupe hydroxyle -OH. Cependant l'interaction entre ces deux groupes est telle qu'on ne peut pas les considérer individuellement. [5,6]

Plusieurs composés sont considérés comme des dérivés d'acides. Les groupes caractéristiques de ces fonctions dérivées sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1 : Les groupes caractéristiques des dérivées.

			
Acide	Ion carboxylate	Halogénure d'acyle	Anhydride d'acide
			
Cétène	Ester	Amide	Nitrile

Même si le lien de parenté avec les acides carboxyliques est patent, leurs propriétés chimiques sont différentes de celles des acides, ce qui justifie une étude séparée.

I.2.Nomenclature

I.2.1.Systématique

Si l'atome de carbone du groupe carboxyle COOH est inclus dans la chaîne principale de l'hydrocarbure correspondant (ayant le même nombre d'atomes de carbone, avec CH₃ à la place de COOH) on fait suivre le nom de cet hydrocarbure du *suffixe* « -oïque » (dioïque pour un diacide), et en le faisant précéder du mot "*acide*". Dans le cas contraire (en série cyclique par exemple), on fait suivre le mot "*acide*" du nom de l'hydrocarbure auquel on ajoute le *suffixe* « -carboxylique ».

- **Classe** :Acides carboxyliques
- **Formule*** :-(C) OOH ; **Suffixe** :acide ...-oïque
- **Formule*** : -COOH ; **Suffixe** :acide ...-carboxylique

(*) L'atome de carbone indiqué entre parenthèses est inclus dans le nom de la structure fondamentale et non dans le suffixe.[5]

I.2.2.Usuelle

Comme de nombreux composés organiques, les acides carboxyliques ont des noms usuels fréquemment utilisés dans la littérature et rappelant la source depuis laquelle ils furent d'abord isolé. [6]

Tableau I.2: Noms et Sources des Mono Acides Carboxyliques.[2]

Structure	Nom UICPA	Nom Commun	Source
HCOOH	Acide Méthanoïque	Acide Formique	Latin : Formica, (fourmis) sécrété par certaines fourmis
CH ₃ -COOH	Acide Ethanoïque	Acide Acétique	Latin : Acetum, vinaigre
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Acide propénoïque	Acide propionioque	Grec : Pion, gras
CH ₃ CH (OH)-COOH	Acide 2-Hydroxy propanoïque	Acide Lactique	–
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -COOH	Acide Butanoïque	Acide Butyrique	Latin : Butyrum, beurre

UICPA = Union internationale de chimie pure et appliquée.

I.3.Etat naturel

I.3.1.Acides gras

Les acides dont la molécule est constituée d'une longue chaîne d'atomes de carbone sont appelés *acide gras* [6]. On peut en effet les obtenir par saponification des graisses qui sont des esters de ces acides et du glycérol appelés triglycérides. Par exemple :

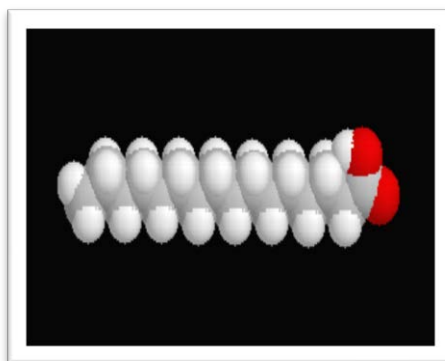


Figure I.1 : Structure tri-dimensionnelle de l'acide palmitique.

L'acide hexadécanoïque ou palmitique est l'un des acides gras possédant 16 atomes de carbone ; le triester qu'il forme avec le glycérol est la palmitine.

I.3.2. Hydroxy-acides

Les fonctions acides et alcool sont présentes dans de nombreux composés d'origine naturelle. Ces composés sont des hydroxy-acides. Par exemple :

L'acide lactique est un hydroxy-acide qui possède un intérêt industriel croissant. Il permet la synthèse d'un lactide dont la polymérisation conduit à un polymère biodégradable, appelé polylactide (PLA).

I.3.3. Céto-acides

On trouve dans leur molécule un groupe carbonyle et un groupe carboxyle. Le plus important de ces composés sur le plan biochimique est l'acide pyruvique.

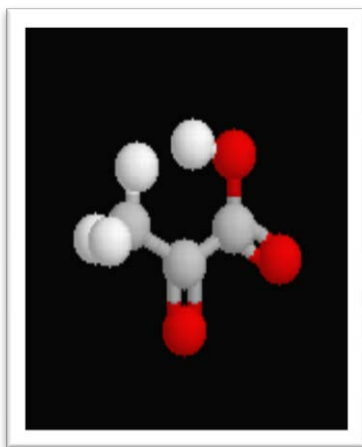
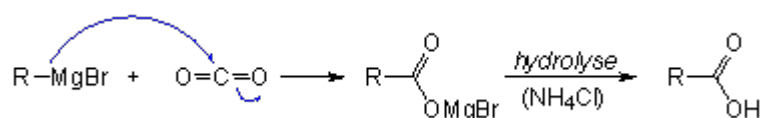


Figure I.2 : Structure tri-dimensionnelle de l'acide pyruvique.

I.4. Méthodes de préparation des acides carboxyliques [3]

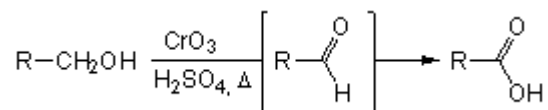
Les acides carboxyliques sont généralement préparés par les méthodes suivantes :

- Attaque d'un magnésien sur le dioxyde de carbone (gazeux ou carboglace), et hydrolyse en milieu acide ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$, ou HCl_{aq} , ou H_2O), ce qui donne un acide homologué d'un carbone.

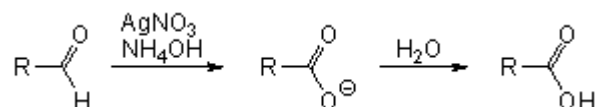


- Oxydation des alcools primaires : oxydation au réactif de Jones. Les aldéhydes pouvaient eux aussi être oxydés en acide carboxylique à l'aide du réactif de Jones. Cependant, que se

soient les alcools ou les aldéhydes dans les deux cas il faut que les substrats soient insensibles aux conditions acides.



c) Oxydation des aldéhydes :



I.5. Les monoacides carboxyliques

I.5.1. Acide formique

I.5.1.1. Propriétés

L'acide formique est le plus simple des acides carboxyliques. De formule chimique HCOOH. Dans la nature on le trouve dans le dard 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 (orties). [2,7]

Il est aussi un produit principal de la combustion des biocarburants comme l'éthanol (ou le méthanol s'il est contaminé avec l'eau) quand ils sont mélangés à l'essence. C'est un liquide incolore peu toxique en faibles quantités.

Il est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques polaires.

Cet acide a été isolé à partir d'un broyat de fourmis d'où son nom usuel d'acide formique.[7]

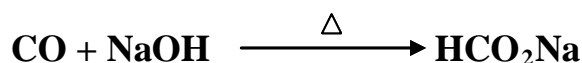
Tableau I.3 : Propriétés Physiques de l'Acide Formique.[2]

Propriétés	Valeurs
N ^o CAS	[64-18-16]
Masse Molaire (g.mole ⁻¹)	46.03
Point de Fusion (°C)	8.4
Point d'ébullition (°C)	100.7
Masse Volumique (g.cm ⁻³)	1.220*
Indice de Réfraction n ²⁰ D	1.3714

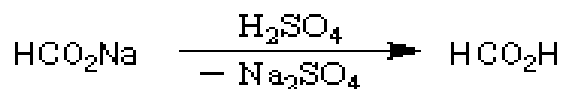
(* : Valeurs à 20°C); CAS=Chemical Abstracts Service.

I.5.1.2. Production

- L'acide méthanoïque (formique) est préparé par réaction entre la soude et le monoxyde de carbone à chaud :



- Le traitement par l'acide sulfurique du formiate de sodium fournit l'acide formique.



I.5.1.3. Utilisation

- ❖ L'acide formique est principalement utilisé comme agent conservateur et antibactérien dans l'alimentation humaine et animale. Dans l'industrie de la volaille il est parfois ajouté à la nourriture pour tuer la bactérie Salmonella.
- ❖ Il est également utilisé comme solvant pour enlever les peintures et la rouille des surfaces métalliques. Dans les brasseries et les établissements vinicoles, il sert à désinfecter les tonneaux de bois. Appliqué en tant qu'auxiliaire dans l'industrie pharmaceutique il permet d'ajuster les valeurs du pH. Dans le nettoyage il agit en tant que solvant et désinfectant.

Les sels d'acide formique, les formates, servent d'agents de dégivrage de première qualité et d'auxiliaires valables dans la production de pétrole.

- ❖ Il sert aussi pour la production du caoutchouc naturel coagulé utilisé pour la fabrication des pneus.

I.5.2. Acide acétique [2]

I.5.2.1. Propriétés

L'acide acétique pur, de formule chimique CH_3COOH , connu sous le nom d'acide acétique glacial est un liquide conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. Naturellement présent dans le vinaigre, il lui donne son goût aigre et son odeur piquante. C'est un antiseptique et un désinfectant. [2]

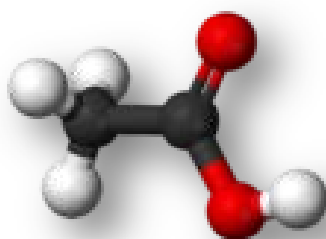


Figure I.3 : Structure tri-dimensionnelle de l'acide acétique.

Tableau I.4 : Propriétés Physiques de l'Acide Acétique.

Propriétés	Valeurs
N ⁰ CAS	[64-19-7]
Masse Molaire (g.mole ⁻¹)	60.05
Point de Fusion (°C)	16.635
Point d'ébullition (°C)	117.87
Masse Volumique (g.cm ⁻³)	1.0495*
Indice de Réfraction n ²⁰ D	1.36965

(* : Valeurs à 20°C).

I.5.2.2. Production

Environ 75% de l'acide acétique destiné à l'industrie chimique est produit par la carbonylation du méthanol. Ce procédé, mis au point par Monsanto en 1971, utilise du trichlorure de rhodium comme catalyseur.

Le reste est constitué de diverses méthodes alternatives (oxydation de l'acétaldéhyde ou l'oxydation de l'éthylène).

La production totale d'acide acétique est estimée à 5 Mt/an (millions de tonnes par an), dont environ la moitié vient des États-Unis. La production européenne est proche de 1Mt/an, et 0,7Mt/an sont fabriquées au Japon. 1,5 Mt/an sont recyclées ce qui amène le marché mondial à 6,5 Mt/an.

I.5.2.3. Utilisation

- ❖ L'acide acétique est le plus utilisé des acides carboxyliques. C'est un réactif utilisé pour la production de beaucoup de produits chimiques. L'utilisation la plus fréquente la fabrication du monomère d'acétate de vinyle, suivi par l'anhydride acétique et la production d'esters. Le volume d'acide acétique utilisé pour la production du vinaigre est comparativement faible comme montré sur la Figure I.5 suivante :

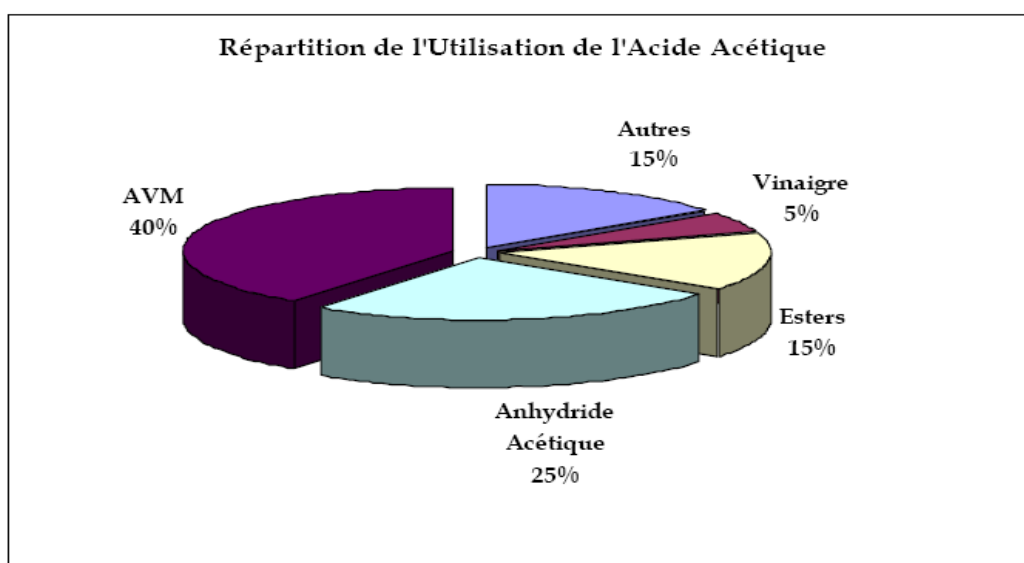


Figure I.4 : Utilisations Mondiales de l'Acide Acétique

I.5.3.Acide lactique

I.5.3.1. Propriétés

L'acide lactique connu aussi sous le nom d'acide du lait, est un acide organique qui joue un rôle important dans divers processus biochimiques. Sa formule chimique est $C_3H_6O_3$ et sa structure se reflète dans son nom systématique, l'acide 2-hydroxy propanoïque. Comme il possède un carbone asymétrique, il existe 2 énantiomères de l'acide lactique. Le premier est

connu sous le nom L(+) acide lactique ou (S) acide lactique, son image dans un miroir, est la forme D(-) acide lactique ou (R) acide lactique. C'est la forme L(+) qui est la plus importante au niveau biologique.

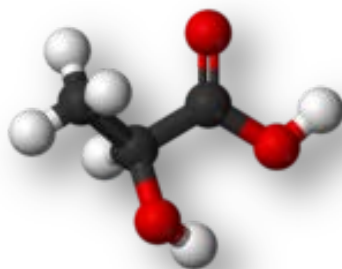
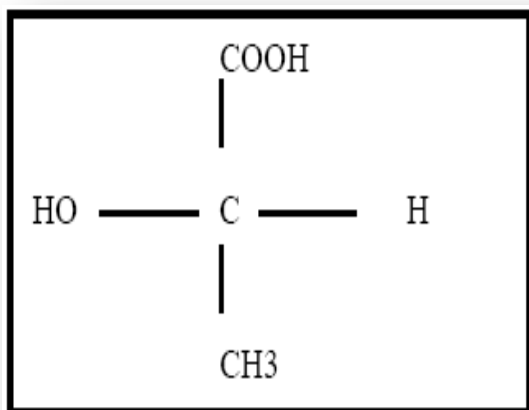
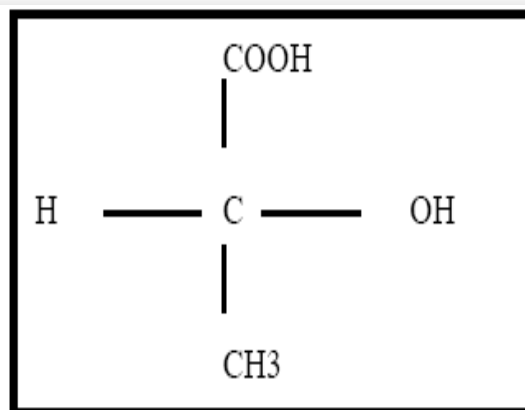


Figure I.5 : Structure tri-dimensionnelle de l'acide lactique.

A l'état pur il se présente sous la forme de cristaux sirupeux, hygroscopiques, extrêmement solubles dans l'eau à température ambiante, il est aussi soluble dans certains solvants organiques.



Acide Lactique L (+)



Acide Lactique D (-)

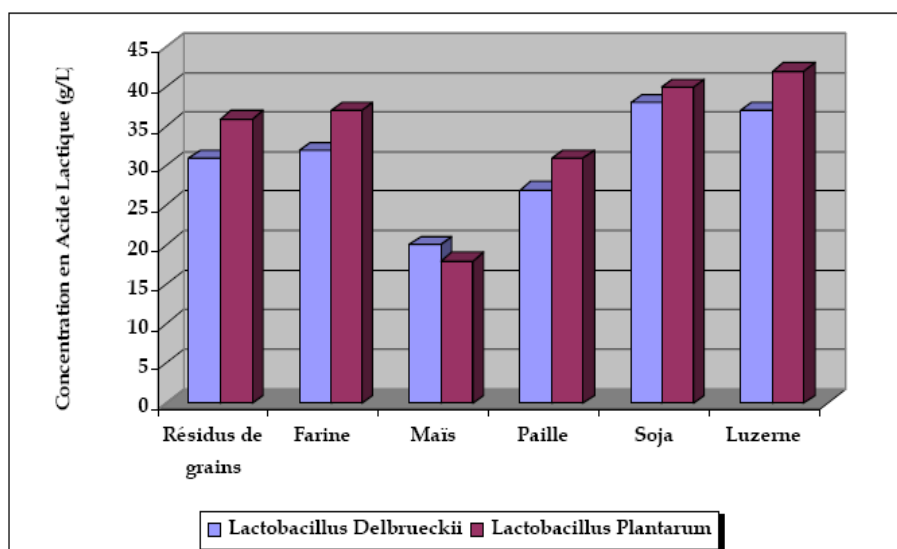
Tableau I.5 : Propriétés Physiques de l'Acide Lactique.

Propriétés	Valeurs
N ^o CAS	L : [79-33-4] D : [10326-41-7] D/L : [598-82-3]
Masse Molaire (g.mole ⁻¹)	90.08
Point de Fusion (°C)	25-28
Point d'ébullition (°C)	122
Masse Volumique (g.cm ⁻³)	1.21*
Indice de Réfraction n ²⁰ D	1.4392

(* : Valeurs à 20°C).

I.5.3.2. Production

Environ 50% de la production mondiale de l'acide lactique provient des procédés de fermentation, la seconde moitié est assurée par des synthèses chimiques. Le marché mondial de l'acide lactique est en croissance chaque année, le niveau de production est aux alentours de 0,35 Mt/an.

**Figure I.6 :** Production de L'acide Lactique par Fermentation de Résidus Agricoles.

L'acide lactique peut être synthétisé à partir de pétrole, de gaz naturel, de charbon et spécifiquement par hydratation du lactonitrile synthétisé à partir d'HCN et d'acétaldéhyde.

I.5.3.3. Utilisation

- ❖ En 1982, la production mondiale en acide lactique atteignait 24 à 28 Kt. Plus de la moitié de cette production était utilisée dans l'industrie agroalimentaire (comme acidifiant et conservateur). Presque un cinquième était utilisé pour produire le stearoyl-2-lactylate de calcium ou de sodium (levures), le reste était utilisé dans l'industrie pharmaceutique (coagulant de sang...) ou bien dans des applications techniques (plastiques biodégradables).
- ❖ Son utilisation dans le domaine de l'agroalimentaire couvre essentiellement la régulation de l'acidité de certains produits alimentaires et comme acidulant à cause de sa saveur acide très légère par rapport aux autres composés organiques.
- ❖ Il possède aussi des applications non alimentaires particulièrement pour la fabrication de colorants, l'amélioration de la qualité des textiles ainsi que la synthèse d'insecticides. Il est largement utilisé aussi dans la production de produits cosmétiques comme une alternative à l'acide glycolique.

I.5.4. Acide Propionique

I.5.4.1. Propriétés

L'acide propionique (ou acide Propanoïque) est un acide carboxylique se présenté sous la forme d'un liquide incolore, corrosif et à l'odeur désagréable de formule chimique $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, appartient au premier groupe. [8,9]

L'acide propionique a des propriétés physiques intermédiaires entre celles des petits acides carboxyliques, acides formique et acétique, et celles des gros acides gras. Il est miscible avec l'eau mais il peut en être récupéré par addition de sels. Il peut former des dimères à l'état liquide. Quelques propriétés physiques de cet acide sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.6: Propriétés Physiques de l' Acide Propionique .

Propriétés	Valeurs
N ⁰ CAS	L: [79-09-4] D: [10326-41-7] D/L:[598-82-3]
Masse Molaire (g.mole ⁻¹)	74.08
Point de Fusion (°C)	-22
Point d'ébullition (°C)	141.1
Masse Volumique (g.cm ⁻³)	0.992*
Indice de Réfraction n ²⁰ D	1.3874

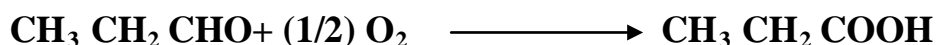
(* : Valeurs à 20°C).

Chimiquement, l'acide propionique présente les propriétés générales des acides carboxyliques, et comme la plupart d'entre eux, il peut former des amides, des esters, des anhydrides et des dérivés chlorés. Il peut aussi subir un alpha halogénéation avec le brome en présence de PBr₃ comme catalyseur (réaction HVZ) pour former CH₃CHBrCOOH.

1.5.4.2. Production

Industriellement, l'acide propionique est usuellement formé par oxydation à l'air du propionaldéhyde. En présence des ions cobalt ou manganèse, cette réaction s'achève rapidement à des températures modérées.

Habituellement, le procédé industriel opère à 40-50°C, et est représenté par la réaction chimique suivante :



De larges quantités d'acide propionique sont obtenues comme sous-produit de la production d'acide acétique, mais les changements qui ont affecté les procédés de production d'acide acétique ont fait que cette méthode est devenue une source mineure d'acide propionique aujourd'hui.

Le plus gros producteur mondial de cet acide est BASF, avec approximativement 80 kt/an de capacité de production.

L'acide propionique est produit biologiquement par la rupture métabolique des acides gras contenant une quarantaine d'atomes de carbone, et aussi par la rupture de quelques aminoacides. Des bactéries du genre *Propionibacterium* produisent l'acide propionique comme produit final de leur métabolisme anaérobique. Ces bactéries sont communément trouvées dans l'estomac des ruminants, et leur activité est responsable de l'odeur du fromage suisse et de la sueur.

I.5.4.3. Utilisation

Cet acide est un intermédiaire chimique très utile :

- ❖ L'acide propionique inhibe la croissance de la moisissure de certaines bactéries. Par conséquent la majeure partie de l'acide propionique produit est utilisé comme conservateur dans l'alimentation humaine et animale. Pour l'alimentation animale il est utilisé soit directement soit sous forme de son sel d'ammonium. Pour l'alimentation humaine, spécialement pour le pain et autre article cuits, il est utilisé sous forme de sel de sodium ou de calcium. Des usages similaires sont connus pour quelques poudres anti-inflammatoires.
- ❖ L'acide propionique est aussi un intermédiaire chimique utile. Il peut être utilisé pour modifier les fibres de cellulose synthétiques. Il est aussi utilisé pour la fabrication de pesticides et de produits pharmaceutiques.
- ❖ Les esters de l'acide propionique sont parfois utilisés comme solvants ou agents de saveur artificielle.

I.6. Eléments Bibliographiques

Les acides carboxyliques sont des molécules à forte valeur ajoutée et uniques en leur genre, ils ont des propriétés physico-chimiques qui confèrent une haute réactivité et par là même une utilisation importante dans différents types d'industries : chimique, alimentaire, pharmaceutique et biotechnologique.

La séparation efficace des acides organiques à partir du procédés de fermentation (où solutions aqueuses) est une importance économique dans l'industrie chimique, et ça y est un besoin des données de l'équilibre liquide-liquide (LLE) pour la conception de l'équipement de séparation. Les données d'équilibre de phase fournissent également des informations valables au sujet d'interactions moléculaires et le comportement macroscopique des mélanges liquides.

Beaucoup de solvants organiques ont été essayés et examinés pour améliorer la récupération de divers acides organiques à partir des solutions aqueuses, La littérature, particulièrement prolix dans ce domaine, comporte un nombre considérable de publication, de mise au point et d'ouvrages.

En 1984, l'équilibre liquide-liquide du système quaternaire: eau + acide acétique + 1-butanol + n-butyle acétate est étudié à 25°C et à la pression atmosphérique. Les résultats expérimentaux pouvaient être représentés sous une forme appropriée pour l'interpolation des conodales du système quaternaire. Les auteurs ont utilisé la méthode UNIQUAC pour prédire l'équilibre liquide-liquide. [10]

En 1984, Francisco Ruiz et coll. ont été utilisé la méthode de point trouble pour construire la courbe de solubilité et les droites de conjugaison (conodales) pour le système quaternaire (eau + éthanol+ 1-butanol + chloroforme) [11].

En 1996, l'équilibre liquide-liquide du système quaternaire (acétronitrile + 1-propanol + cyclohexane + heptane) a été étudié à température 298,15 K. Les résultats ont été représentés par un modèle thermodynamique proposé avec des paramètres d'interaction binaire, ternaire et quaternaire. Le modèle proposé présente une meilleure corrélation pour les résultats expérimentaux, ainsi que le modèle a été testé pour le calcul des équilibres liquide-liquide pour cinq systèmes quaternaires et treize systèmes ternaires pour les mélanges contenant des alcools, l'acétronitrile et l'eau. [12]

En 1998, l'équilibre liquide-liquide pour le système quaternaire (1-octanol +2-méthoxy-2- méthylpropane (MIBE) + eau + méthanol) a été étudié à 25°C. Les données d'équilibre liquide-liquide ont été corrélés par les modèles TK-WILSON, UNIQUAC, NRTL et UNIFAC. Les données du système quaternaire ont été prédites de façon satisfaisante par la méthode UNIFAC. [13]

En 1999, l'équilibre liquide-liquide pour le système quaternaire (eau + toluène + acétone + phénol) a été réalisé à la température de 20°C. Pour déterminer les paramètres d'interactions du système quaternaire le modèle UNIQUAC a été utilisé. [14]

En 2000, les données expérimentales de 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) sont étudiées à 298,15 K. Les résultats sont corrélés par le modèle UNIQUAC. [15]

En 2002, E. İnce et Ş. İsmail Kırbaşbar, ont été utilisés le butyle d'acétate ($C_6H_{12}O_2$) comme solvant pour extraire l'acide acétique dans l'eau aux différentes températures (298,15±0,20 ; 303,15±0,20 et 308,15±0,20 K) [16]. Ils ont utilisé la méthode UNIFAC pour prédire l'équilibre liquide-liquide (LLE) du système ternaire (eau-acide acétique-butyle d'acétate) et ils ont constaté que le modèle UNIFAC ne fournit pas une bonne prédiction.

L'acétate de butyle montre une faible solubilité dans l'eau, qui peut être utilisé pour extraire l'acide acétique à partir de la solution aqueuse.

En 2005, l'équilibre liquide-liquide pour le système quaternaire (eau + toluène + acide propionique + acétate d'éthyle) est étudié à 25°C et à la pression atmosphérique [17]. Les courbes binodale, conodales, courbe de distribution, et la courbe de sélectivité pour ce système quaternaire ont été déterminées afin d'étudier l'effet de l'utilisation des solvants binaire toluène et l'acétate d'éthyle sur l'extraction de l'acide propionique dans une solution aqueuse. Ainsi que les données de conodales ont également été comparés avec les valeurs prédites par le modèle UNIFAC. Le modèle UNIFAC est capable de prédire les compositions de ce système quaternaire pour une valeur de rmsd moyenne de 3,21% mol.

En 2006, l'équilibre liquide-liquide pour les systèmes quaternaires (eau + acide acétique + acide propionique + solvant [butyronitrile, l'acétate de benzyle et méthyle isobutyleKetone (MIBK)] ont été étudiés à 298,15 K. Une comparaison des capacités d'extraction des solvants a été faite en fonction des coefficients de distribution, les facteurs de séparation, et la sélectivité sans solvant. La fiabilité des données d'équilibre a été établie par l'équation Othmer-Tobias. Dans cette étude les auteurs ont conclu que la performance des solvants augmente dans l'ordre suivant: butyronitrile > MIBK > acétate benzyle. [18]

Ş. İsmailKırbaşular et coll [19], 2007, ont été étudié l'équilibre liquide-liquide pour séparer l'acide lactique dans l'eau par des esters dibasiques (succinatediéthyle ($C_8H_{14}O_4$), glutaratediéthyle ($C_9H_{16}O_4$) et adipatediéthyle ($C_{10}H_{18}O_4$)) à la température $T = 298.15K$. Ils sont conclus que les esters dibasiques utilisés peuvent servir de solvants appropriés pour extraire l'acide acétique à partir des solutions aqueuses. Les solvants utilisés montrent une faible solubilité dans l'eau, et aussi la solubilité de l'eau dans les esters dibasiques diminue avec la longueur de la chaîne carbonyle.

En 2008, L'équilibre liquide-liquide pour le système quaternaire de (eau + o-xylène + acide butyrique + acétate d'éthyle) a été étudié à 25°C et à la pression atmosphérique. Les courbes de binodale, tie-line, de la distribution et de la sélectivité pour ce système quaternaire ont été déterminées afin d'étudier l'influence des solvants, o-xylène et l'acétate d'éthyle, sur l'extraction de l'acide butyrique à partir d'une solution aqueuse. Le modèle UNIFAC est utilisée pour estimer les données d'équilibre. Ce modèle ne donne pas une forte précision pour calculer l'équilibre de ce système.[20]

En 2008, les données expérimentales de l'équilibre liquide-liquide des systèmes (eau+ acide formique + acide acétique + solvant (amyle acétate, diisobutyl cétone, et diisopropyle éther) sont mesurées à 298,15K et à pression atmosphérique. [21]

Même auteur Ş. İsmail Kırbasülür et coll en 2009 [22] ont été étudiés l'équilibre liquide-liquide du système (eau-acide lactique-alcool (octanole, or nonanole, or decanole)) à la $T = 298.15$ K. La solubilité mutuelle de l'acide lactique est plus élevée dans la phase aqueuse que dans la phase organique. Ils ont montré que les alcools utilisés donnent une bonne efficacité de l'extraction de l'acide lactique à partir de l'eau.

M. Mohsen-Nia et coll. [23], 2009, ont été concentrés sur la construction de la courbe binodale (solubilité) et les conodales du système ternaires (eau- acide propénoïque- dichlorométhane) à différentes température (277.15, 284.15 et 294.15 K). La courbe binodale a été déterminée par la méthode de point trouble. Ils ont montré que, à des températures plus basses les coefficients de distribution et les facteurs de sélectivité sont plus élevés.

En 2009, l'équilibre liquide-liquide de trois systèmes quaternaires (eau + 2-propanol + carbonate de diméthyle avec l'isooctane ou l'heptane) est étudié à 298,15 K et à la pression atmosphérique. Les résultats obtenus pour les systèmes quaternaire et ternaire ont été comparés avec ceux corrélés par le modèle UNIQUAC. [24]

A. Chàfer et coll [25], 2010, ont été montré qu'aucun effet de la température sur la taille de la zone de solubilité du système (eau- acide acétique - 1- méthyle propyl éthanoate) dans le domaine de températures ($T=283.15$ et 323.15 K).

H. Ghanadzadeh [26], 2010, ont été montrés que le cyclohexane donne une meilleure distribution de l'acide propanoïque dans l'eau que le toluène et le methyl cyclohexane.

En 2010, l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaire (méthanol + isooctane + cyclohexane) et quaternaire (méthanol + isooctane + cyclohexane + benzène) est étudié à $T= 303,15$ K. La distribution du benzène entre les deux phases a été analysée. Les résultats expérimentaux du système ternaire ont été corrélés par les modèles UNIQUAC, NRTL et UNIFAC. [27]

En 2011, l'équilibre liquide-liquide pour le système quaternaire eau + propane-1-ol + 2, 2,4 triméthyl pentane (TMP) + 2,2'-oxibis (propane) ou le carbonate de diméthyle et des systèmes ternaires [eau + propane-1-ol + TMP ou DIPE ou diméthyle de carbonate (DMC)] est étudié à 298,15 K et à $P=1$ atm. Les auteurs ont été utilisé le modèle thermodynamique UNIQUAC pour

prédire l'équilibre liquide-liquide. Les coefficients de distribution ont été calculés pour évaluer la solubilité du DMC ou DIPE dans les deux phases aqueuses et organiques [28].

Tugba Gündogdu et coll en 2012 ont été étudiés l'équilibre liquide-liquide (LLE) des systèmes ternaires (eau - acide formique -1- undécanol), (eau-acide- acétique -1-undécanol), (eau-acide propionique-1-undécanol), (eau-acide butyrique-1-undécanol), et (eau-acide valérique-1-undécanol) à $T=298,15$ K et à la pression atmosphérique [29]. Les données d'équilibre ont été comparées avec les résultats prédits par le modèle UNIFAC, UNIFAC modifié (Dortmund), UNIFAC modifié (Lyngby) et le modèle UNIQUAC.

J.SAIEN et coll, en 2013, [30] ont aussi étudié l'équilibre Liquide- liquide du système ternaire (eau - acide acétique - toluène) à des températures de 288.2, 298.2, et 313.2 K. Ils ont constaté que le coefficient de distribution de l'acide acétique entre les phases organique et aqueuse augmente lorsque la température augmente, par contre le facteur de séparation diminue. Les résultats expérimentaux ont été utilisés pour obtenir des paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL et UNIQUAC.

I.7.Conclusion

Dans ce chapitre, la présentation a porté sur les acides dits carboxyliques, qui sont des molécules à haute valeur, en soulignant leur importance lors de leur définition et caractéristiques physico- chimiques, où nous avons souligné le rôle important qu'il a simplement beaucoup dans les applications industrielles.

Chapitre

2

LES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

CHAPITRE II

LES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

Les équilibres liquide-liquide sont sélectifs : dans un mélange ternaire qui se sépare en deux phases liquides, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaires que nous venons d'évoquer, et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité [31-32].

La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé. Comme pour la distillation, des données fiables concernant l'équilibre sont indispensables pour la conception et le dimensionnement des colonnes d'extraction. La détermination des caractéristiques de l'équilibre liquide-liquide est plus facile que celle de l'équilibre liquide-vapeur. Malgré cela la quantité des données existantes concernant l'équilibre liquide-liquide est faible par rapport à celle qui est disponible pour l'équilibre liquide-vapeur [33-34].

Une revue relativement récente (Sorensen.1979), a examiné ces équilibres liquide-liquide du point de vue des données bibliographiques et a présenté les principales méthodes de calcul [35].

II.1 Condition d'équilibre

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

A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse. Lorsque les deux potentiels chimiques aboutissent à une égalité, l'équilibre est alors atteint, et les concentrations en soluté dans les deux phases restent fixes.

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

$$\varphi + \nu = c + 2 \quad (\text{II.1})$$

Où :

φ : est le nombre de phases mises en jeu,

ν : est le nombre de degré de liberté du système en question (les variables indépendantes du système)

c : est le nombre de constituants.

Donc selon la règle des phases, un système ternaire liquide-liquide (soluté, diluant, solvant) présente trois degrés de liberté $\nu = 3$. C'est-à-dire que le système est caractérisé par trois paramètres indépendants, ces paramètres sont : la température, la pression et la composition des constituants du système. Dans le cas où la température et la pression sont constantes, le système sera caractérisé par une seule variable c'est la composition (concentration) de l'un de ses constituants. [36]

II.2 Aspects thermodynamiques :

Seules les transformations réversibles peuvent évoluer dans le système d'équilibre, ce qui donne quatre principales conditions d'équilibre :

1. pour S et V constantes \longrightarrow U est minimale.
2. pour S et P constantes \longrightarrow H est minimale.
3. pour V et T constantes \longrightarrow F est minimale.
4. pour P et T constantes \longrightarrow G est minimale.

Comme les transformations liées au changement de composition du système sont étudiées sous pression et température constantes, l'état d'équilibre est basé sur la quatrième condition, l'énergie G (énergie de Gibbs) est minimale si :

$$dG=0$$

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

$$dG = \left(\frac{dG^R}{dn_1^R}\right)_{T P n_2 n_3} dn_1^R + \left(\frac{dG^R}{dn_2^R}\right)_{T P n_1 n_3} dn_2^R + \left(\frac{dG^R}{dn_3^R}\right)_{T P n_1 n_2} dn_3^R + \left(\frac{dG^E}{dn_1^E}\right)_{T P n_2 n_3} dn_1^E + \left(\frac{dG^E}{dn_2^E}\right)_{T P n_1 n_3} dn_2^E + \left(\frac{dG^E}{dn_3^E}\right)_{T P n_1 n_2} dn_3^E \quad (II.2)$$

Pour un système isolé :

$$dn_i^R + dn_i^E = 0 \quad (II.3)$$

Donc

$$dG = \left[\left(\frac{dG^R}{dn_1^R}\right)_{T P n_2 n_3} - \left(\frac{dG^E}{dn_1^E}\right)_{T P n_2 n_3} \right] dn_1^R + \left[\left(\frac{dG^R}{dn_2^R}\right)_{T P n_1 n_3} - \left(\frac{dG^E}{dn_2^E}\right)_{T P n_1 n_3} \right] dn_2^R + \left[\left(\frac{dG^R}{dn_3^R}\right)_{T P n_1 n_2} - \left(\frac{dG^E}{dn_3^E}\right)_{T P n_1 n_2} \right] dn_3^R \quad (II.4)$$

Pour $dG=0$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dG^R}{dn_1^R}\right)_{T P n_2 n_3} &= \left(\frac{dG^E}{dn_1^E}\right)_{T P n_2 n_3} \\ \left(\frac{dG^R}{dn_2^R}\right)_{T P n_1 n_3} &= \left(\frac{dG^E}{dn_2^E}\right)_{T P n_1 n_3} \\ \left(\frac{dG^R}{dn_3^R}\right)_{T P n_1 n_2} &= \left(\frac{dG^E}{dn_3^E}\right)_{T P n_1 n_2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.5})$$

Si on pose que : $\left(\frac{dG^k}{dn_i^R}\right)_{T P n_{j \neq i}} = \mu_i^k$ alors que le système d'équations peut s'écrire sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^R &= \mu_1^E \\ \mu_2^R &= \mu_2^E \\ \mu_3^R &= \mu_3^E \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.6})$$

Où μ_i^k : représente le potentiel chimique du constituant (i) dans la phase (K) [37].

D'après la dernière équation (II.6) la condition thermodynamique d'équilibre d'un quelconque des constituants entre les deux phases liquides s'écrit :

$$\mu_i^R = \mu_i^E \quad (\text{II.7})$$

Ou

$$f_i^R = f_i^E \quad (\text{II.8})$$

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

$$a_i^R = a_i^E \quad (\text{II.9})$$

Et, par dérivation, des coefficients d'activité :

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1^R &= \gamma_1^E(x_1, x_2, x_3, T) \\ \gamma_2^R &= \gamma_2^E(x_1, x_2, x_3, T) \\ \gamma_3^R &= \gamma_3^E(x_1, x_2, x_3, T) \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.10})$$

On pourra, par application de la condition d'équilibre suivante:

$$\gamma_i^R x_i^R = \gamma_i^E x_i^E \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{II.11})$$

Pour déterminer la composition des phases en équilibre. Réciproquement, si ces compositions sont connues, l'application de la relation (II.11) contribuera à la détermination des coefficients d'activité, ou plus exactement, des coefficients d'une équation décrivant leurs variations avec la composition. La relation (II.11) ne permette cependant d'atteindre que le rapport des coefficients d'activité d'un constituant dans les deux phases liquides.

Pour représenter valablement un système ternaire comportant une lacune de solubilité, il faudra donc, de préférence, disposer à la fois de données d'équilibre liquide-liquide. [38-39]

II.3 Diagramme ternaire

Les données d'équilibre liquide-liquide ternaire à température et pression fixes sont représentées le plus souvent en triangle équilatéral ou sur un diagramme de Janecke (cordonnées rectangulaires figure II.1, nous limiterons notre étude au diagramme triangulaire. Ces représentations sont généralement associées respectivement à un diagramme de distribution ou un diagramme de sélectivité. [33]

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.

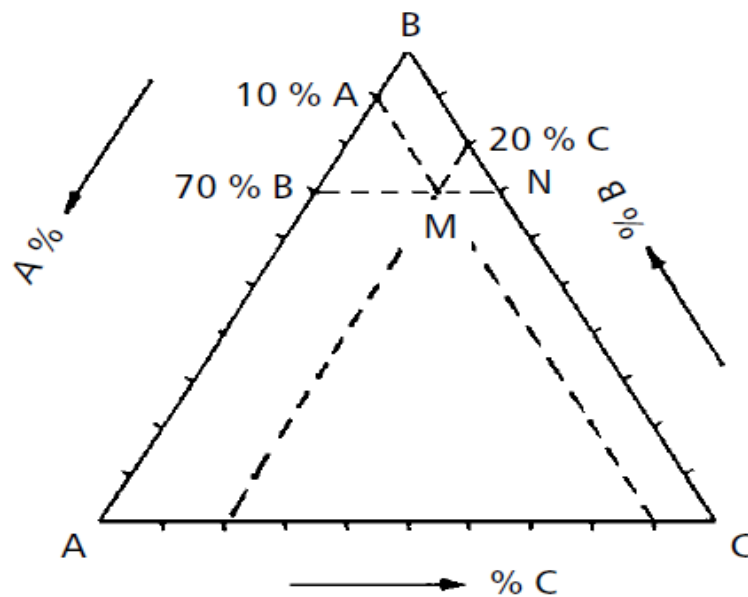


Figure II.1: Système ternaire : diagramme triangulaire.

Les sommets du triangle représentent les 3 constituants. L'axe des températures étant perpendiculaire au plan du triangle, l'ensemble forme ainsi un prisme à section triangulaire dont les côtés représentent les binaires A-B, B-C et A-C. Le triangle représente donc une coupe isotherme du système. En faisant passer par M une parallèle à AC, le pourcentage de B est constant est égal à 70 % en tout point de MN. On peut faire de même pour A dont le pourcentage reste constant sur une parallèle à BC. Ainsi, le point M est à 10 % de A. Il s'ensuit que la composition de la phase représentée par le point M est : 70 % de B, 10 % de A et 20 % de C. [31]

II.4 Influence de la température et de la pression sur les diagrammes :

D'une façon générale, la pression affecte peu les propriétés des phases liquides, y compris le potentiel chimique ou la fugacité des constituants (tant qu'on est loin du point critique liquide-vapeur). La pression n'est donc pas une variable d'état pertinente pour étudier les équilibres liquide-liquide, tant qu'elle reste suffisante pour assurer qu'il n'y ait pas de phase vapeur.

Lorsqu'on traite d'équilibres liquide-liquide, on calcule d'ailleurs souvent la variance sous la forme $\nu=c+1-\phi$, c'est-à-dire qu'on la diminue d'une unité pour tenir compte de la non-influence de la pression.

La température a, elle une influence modérée sur les diagrammes de phases: d'une façon assez générale, on peut admettre que l'augmentation de température tend à diminuer l'étendue du domaine diphasique : l'augmentation de la température favorise la solubilité mutuelle des constituants. [40]

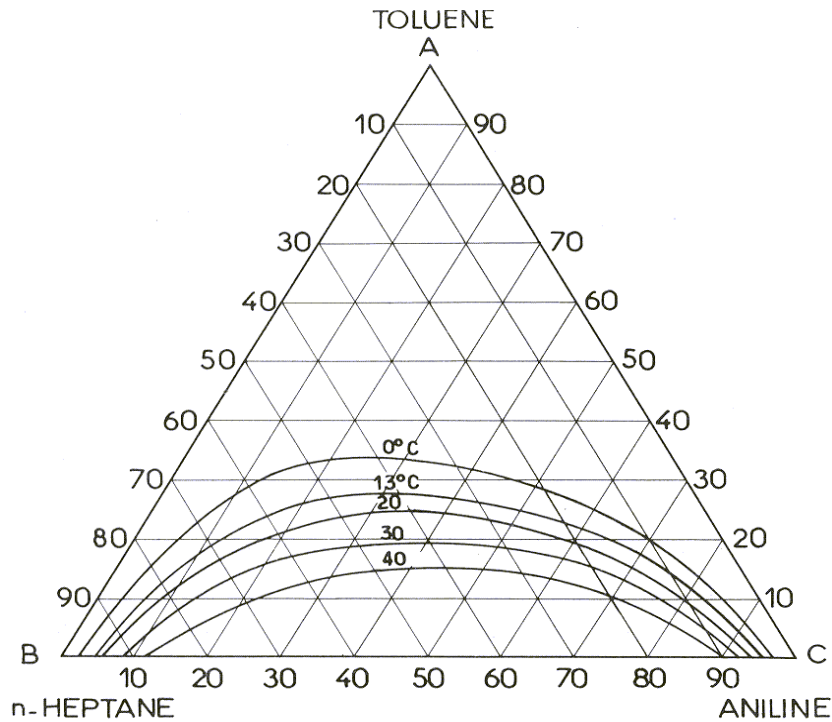


Figure II.2 : L'influence de la température sur la zone de miscibilité. [41]

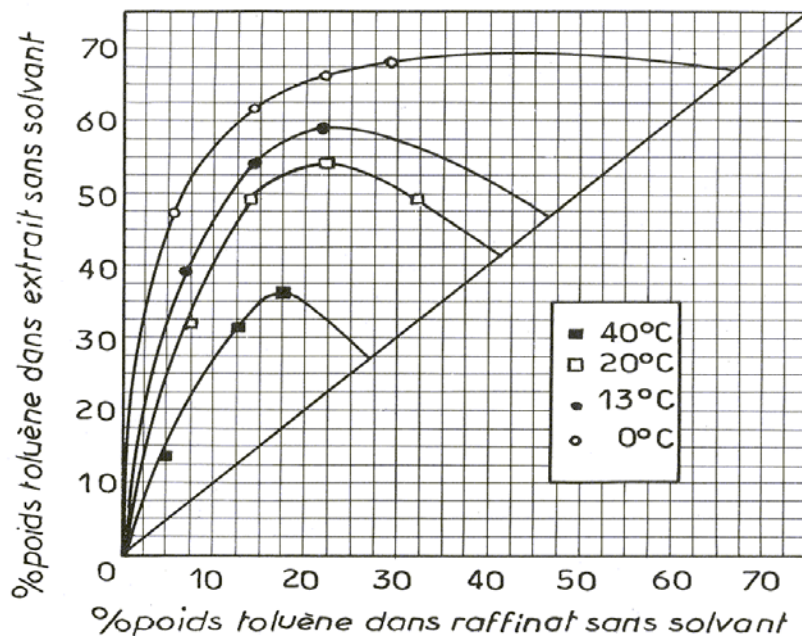


Figure II.3 : L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité. [41]

II.5 Les droites d'équilibre (conodale):

Le segment de droite qui joint les deux points figuratifs de deux phases en équilibre (E et R) et qui contient le point M (point figuratif du mélange global) est appelé droite d'équilibre (figure II.4).

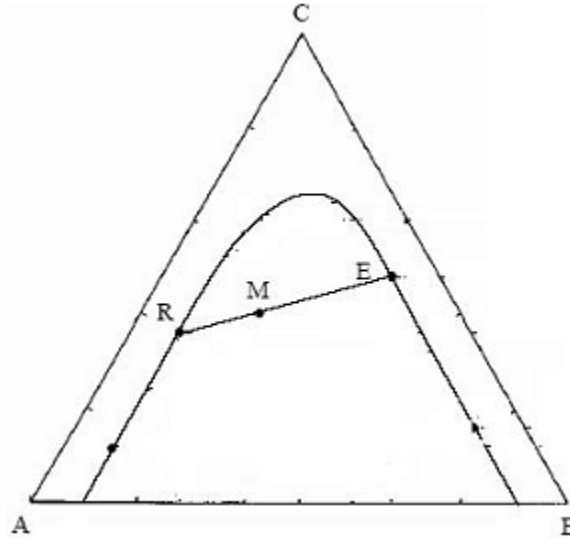


Figure II.4: Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conodale) d'un système ternaire partiellement miscible.

On détermine les droites d'équilibre à partir des données expérimentales, on réalise des séries des mélanges ternaires formant deux phases. L'analyse des deux phases en équilibre permet à déterminer les compositions des points figuratifs de chacune des deux phases (E et R) et de les situées sur le triangle de composition, la droite qui relie ces deux points représente une droite d'équilibre (figure II.4) [42].

II.6 Paramètres de suivi :

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

II.6.1 Le coefficient de distribution ou de partage :

Le coefficient de distribution ou de partage « D » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat. Ce coefficient varie avec la nature des constituants en présence, leurs concentrations et la température. Il est peu influencé par la pression.

Le coefficient de distribution est défini par l'équation suivante :

$$D = \frac{y_B}{x_B} \quad (\text{II.12})$$

Où : y_B : la fraction de soluté dans l'extrait.

x_B : la fraction de soluté dans le raffinat.

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

II.6.2 Sélectivité :

On appelle sélectivité la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant. Elle est obtenue de la même façon que le coefficient de distribution remplaçant les concentrations y_B et x_B par les concentrations des phases sans solvant Y_B et X_B , ces concentrations sont exprimées comme suit :

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

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

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \quad (\text{II.13})$$

- Le solvant est sélectif pour le constituant B (l'extrait s'enrichit en soluté) si : $Y_B/X_B > Y_A/X_A$

donc $S > 1$.

-Le solvant est sélectif pour le constituant A (le raffinat s'enrichit en soluté) si : $Y_B/X_B < Y_A/X_A$

donc $S < 1$.

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant. [12]

II.6.3 Facteur de Séparation :

Dans le cas où l'on cherche à séparer deux solutés 1 et 2, on doit prendre également en compte la sélectivité du solvant pour le soluté 2 par rapport à celle du soluté 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation β^* :

$$\beta^* = \frac{D_1}{D_2} \quad (\text{II.14})$$

Deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants.

II.7 Calcul des équilibres liquide-liquide :

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

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

$$x_i^E \gamma_i^{L,E} = x_i^R \gamma_i^{L,R} \quad (\text{II.15})$$

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

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

$$x_1^E = \frac{x_1^R \gamma_1^{L,R}}{\gamma_1^{L,E}} \quad (\text{II.16})$$

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

$$x_1^E \approx \frac{1}{\gamma_1^{L,E}} \quad (\text{II.17})$$

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

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

$$\frac{x_i^E}{x_i^R} = \frac{\gamma_i^{L,R}}{\gamma_i^{L,E}} \quad (\text{II.18})$$

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

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i^E/x_i^R}{x_j^E/x_j^R} = \frac{x_i^E/x_j^E}{x_i^R/x_j^R} = \frac{\gamma_j^{L,E}/\gamma_i^{L,E}}{\gamma_j^{L,R}/\gamma_i^{L,R}} \quad (\text{II.19})$$

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

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_j^{L,E}}{\gamma_i^{L,E}} \quad (\text{II.20})$$

Ce n'est cependant qu'une approximation commode, dans le cas de la séparation aromatiques/paraffines par exemple, les mélanges d'hydrocarbures sont loin d'être idéaux ; elle permet cependant, à l'aide des coefficients d'activité à dilution infinie d'une paraffine et d'un aromatique dans des solvants polaires, d'établir une échelle de sélectivité qui peut guider dans le choix des solvants. [35]

II.8 La relation de Gibbs-Duhem :

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

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (\text{II.21})$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad (\text{II.22})$$

m : nombre de constituant dans le mélange.

n : nombre de moles de constituant i .

En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à l'équation (II.22), on relie les coefficients d'activité individuels γ_i à l'enthalpie libre d'excès par différentiation :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_j, i \neq j} \quad (\text{II.23})$$

Les équations (II.22) et (II.23) sont utiles dans la pratique puisqu'elles permettent d'interpoler ou d'extrapoler des données incomplètes par rapport à la composition, pourvu que l'on connaisse une expression mathématique de G^E en fonction de la composition, appelé modèle de coefficient d'activité.

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad (\text{II.24})$$

II.9 Les modèles de coefficient d'activité :

Le calcul des équilibres liquide-liquide repose sur l'estimation des coefficients d'activité. Pour prédire ou corrélérer ces derniers, on fera appel aux modèles (NRTL, UNIQUAC,

UNIFAC...), et, en principe, ces modèles devraient permettre le calcul des équilibres bi ou triphasiques avec les mêmes jeux de paramètres. [43]

Les modèles de Van Laar et de Margules dont l'équation de l'enthalpie libre d'excès est exprimée à l'aide de deux paramètres qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir des données expérimentales (plus précisément à dilution infinie). Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires. [44]

Dans la pratique, on utilise beaucoup aussi l'équation UNIQUAC décrite dans cette partie, et surtout l'expression en contributions de groupes UNIFAC, qui est basée sur l'expression UNIQUAC. [40]

II.9.1 Modèle WILSON:

Développée en 1964 par GM.WILSON [35], elle contient uniquement deux paramètres ajustables. Depuis son introduction, sous sa forme binaire elle a suscité une grande attention en raison de sa capacité de s'adapter aux systèmes fortement non idéaux.

Dans l'équation de WILSON, les effets de la différence dans la taille moléculaire et les forces intermoléculaires sont incorporés par extension du modèle de Flory-Huggin. Des fractions globales de volume de solution sont remplacées par la fraction locale de volume, qui est liées aux ségrégations locales des molécules provoquées par des différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. Le concept de composition locales qui diffèrent des compositions globales pour une solution binaire équimolaire globale. L'énergie libre d'excès pour un système binaire est donnée par :

$$\frac{G_E}{RT} = - \sum_{i=1}^n \ln \left[\sum_{j=1}^n A_{ij} \cdot x_j \right] \quad (\text{II.25})$$

Avec

$$A_{ij} = \frac{V_i}{V_j} \exp \left[\frac{(A_{ij} - \lambda_{ij})}{RT} \right] \text{ où } : i \neq j \quad (\text{II.26})$$

Dans le cas où : $i=j \iff \lambda_{ij} = 1$

$-V_i, V_j$: sont les volumes molaires à température donnée des constituant **i** et **j** purs.

$-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$: est l'énergie d'interaction entre une molécule du constituant **i** et une autre molécule du constituant **j**. Donc la variation du coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^N x_j \cdot A_{ij} \right] - \sum_{K=1}^N \frac{X_K \cdot A_{Ki}}{\sum_{j=1}^N X_j \cdot A_{Kj}} \quad (\text{II.27})$$

A_{ij} : paramètre d'interaction de WILSON.

Pour un mélange binaire l'énergie libre d'excès est donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = -X_1 \cdot \ln [X_1 + (X_2 \cdot A_{12})] - X_2 \ln [X_2 + (X_1 \cdot A_{21})] \quad (\text{II.28})$$

Les coefficients d'activité seront dans ce cas :

$$1) \ln(\gamma_1) = \ln[X_1 + (X_2 \cdot \Lambda_{12})] + X_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + (X_2 \cdot \Lambda_{12})} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + (X_1 \cdot \Lambda_{21})} \right] \quad (II.29)$$

$$2) \ln(\gamma_2) = \ln[X_2 + (X_1 \cdot \Lambda_{21})] + X_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + (X_2 \cdot \Lambda_{12})} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + (X_1 \cdot \Lambda_{21})} \right] \quad (II.30)$$

Les paramètres de WILSON Λ_{ij} peuvent être calculés à diluant infinie et on a :

$$\ln(\gamma_1^\infty) = \ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \quad \text{et} \quad \ln(\gamma_2^\infty) = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} \quad (II.31)$$

Les Λ_{ij} avec $i \neq j$ doivent être positifs et si $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$ alors la solution est idéale. Si Λ_{12} et Λ_{21} sont supérieurs à l'unité, on a une déviation positive par rapport à l'idéalité, et dans le cas contraire c'est la déviation négative, et aussi les paramètres Λ_{ij} sont indépendants de la composition et à priori aussi approximativement, indépendants de la température.

L'équation de WILSON est actuellement l'une des plus recommandées parce qu'elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeurs isobares, mais l'adaptation de l'équation de WILSON aux mélanges partiellement miscibles requiert l'introduction d'un paramètre supplémentaire. [45]

II.9.2 Modèle NRTL (Non Random Tow Liquids) :

L'équation NRTL [46], assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Elle tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales. Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants.

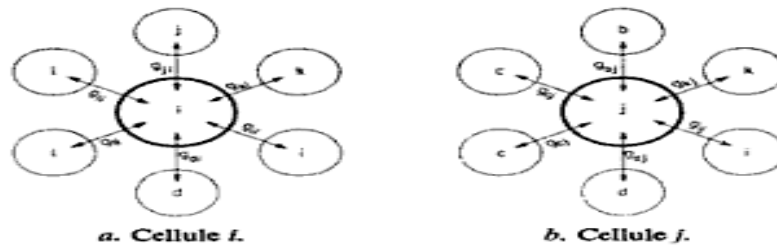


Figure II.5 : Cellule élémentaire d'un mélange à n constituant

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

$$\frac{X_{ij}}{X_{ii}} = \frac{X_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{g_{ji}}{RT}\right)}{X_i \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{g_{ji}}{RT}\right)} \quad (II.32)$$

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

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

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

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

Donc on peut écrire :

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{X_j}{X_i} \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}\right) \quad (\text{II.33})$$

On déduit les valeurs des constituants molaires locales :

$$x_{ji} = \frac{X_j \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_K X_K \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right)} \quad (\text{II.34})$$

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

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

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

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} \cdot g_{ji} \quad (\text{II.35})$$

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

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

$$g_E = RT \sum x_i (g^i - g_{pur}^i) \quad (\text{II.36})$$

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

$$g^E = RT \sum x_i \cdot \frac{\sum_j X_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_K X_K G_{Ki}} \quad (\text{II.37})$$

Où :

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

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

$$C_{ji} = g_{ji} - g_{ii} = C_{ji}^C + C_{ji}^T (T - 273.15) \quad (\text{II.38})$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ji}^C + \alpha_{ji}^T (T - 273.15) \quad (\text{II.39})$$

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

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

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot X_i}{\sum_K^N G_{Ki} \cdot X_K} + \sum_j^N \frac{X_j G_{ij}}{\sum_K^N G_{Kj} \cdot X_K} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_K X_K \cdot \tau_{Kj} \cdot G_{Kj}}{\sum_K^N G_{Kj} \cdot X_K} \right] \quad (\text{II.40})$$

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

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (\text{II.41})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \quad (\text{II.42})$$

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

- La flexibilité fournie par ses six paramètres permet de représenter toutes sortes de formes des coefficients d'activité en fonction de la composition d'un mélange binaire.
- Elle permet de représenter les équilibres liquide-liquide.
- Elle ne contient que des paramètres binaires et la validité du modèle qui a servi à l'établir est confirmée par la possibilité de prédire les équilibres liquide-vapeur des mélanges ternaires et supérieurs à partir de données binaires et les équilibres liquide-liquide à plus de trois constituants à partir des ternaires.
- Elle permet de représenter les enthalpies de mélange. [47]

II.9.3 Modèle UNIQUAC (Universal Quasichemical Activity coefficient) :

L'équation UNIQUAC (UNIversalQUasi-chemicalActivityCoefficient) a été proposée par Abrams et Prausnitz (1975) [48]. L'expression de l'enthalpie libre d'excès fait intervenir deux termes :

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

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

Elle s'écrit :

$$g^E = g^{E,comb} + g^{E,res} \quad (\text{II.43})$$

Avec :

$$g^{E,comb} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) \quad (\text{II.44})$$

$$g^{E,res} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{II.45})$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i} \quad (\text{II.46})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_i x_i} \quad (\text{II.47})$$

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

L'équation UNIQUAC a des performances proches de celles de l'équation NRTL, mais avec un nombre de paramètres binaires moindre. [40]

II.9.4 Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient)

En particulier, on suppose que les interactions entre deux molécules proviennent des interactions deux à deux des groupes qui les composent. L'avantage de ce concept est évident, puisqu'il suffit en principe de connaître les interactions entre groupes fonctionnels (relativement peu nombreux) pour être capable de prédire les interactions entre n'importe quelles molécules.

La plus utilisée des expressions des coefficients d'activité en contribution de groupes est l'équation UNIFAC (UNIQUAC Functional group Activity Coefficient : Fredenslund et Prausnitz, (1975) [49]. Cette équation continue d'être régulièrement améliorée, et les paramètres remis à jour depuis cette date par l'équipe de Lyngby (Danemark).

Comme son nom l'indique, l'équation UNIFAC est dérivée d'UNIQUAC (cf plus haut). Chaque molécule dans le mélange est décrite en termes de groupes fonctionnels. Ainsi, la molécule de propanol est-elle constituée d'un groupe CH_3 , d'un groupe CH_2 et d'un groupe OH . On considère ainsi quelque 120 groupes fonctionnels différents (appelés aussi « groupes secondaires »).

Parmi ces groupes, on conçoit que CH_3 et CH_2 , par exemple, ne diffèrent que par leurs tailles, mais que leurs interactions énergétiques avec les autres groupes seront identiques. On réunit ainsi les groupes fonctionnels en 55 groupes principaux : le groupe principal « CH_2 » réunit les groupes secondaires CH_3 , CH_2 , CH et C (reliés au reste de la molécule par des liaisons simples) ; le groupe principal « ACH » (carbone dans un cycle aromatique), contient les groupes secondaires AC (carbone substitué) et ACH . Les petites molécules, comme l'eau et le méthanol, sont considérées comme des groupes fonctionnels principaux à elles seules.

Pour chaque groupe fonctionnel secondaire, on définit deux paramètres, R_k et Q_k , qui sont son volume et son aire (2 fois 120 paramètres). On a besoin, en plus, de la matrice des paramètres d'interaction entre groupes principaux (matrice 55 x 55).

Comme UNIQUAC, l'expression des coefficients d'activité par UNIFAC présente deux termes :

Le terme combinatoire a exactement la même forme que dans UNIQUAC. Simplement, les paramètres moléculaires r_i et q_i sont calculés par sommation à partir des paramètres des groupes fonctionnels constitutifs R_k et Q_k

Le terme résiduel est calculé en remplaçant conceptuellement la solution réelle par la « solution de groupes », obtenue en « cassant » chaque molécule en ses groupes fonctionnels, que l'on imagine ainsi se comportant comme des espèces indépendantes en solution. Les paramètres d'interaction entre groupes étant connus, on peut calculer le coefficient d'activité résiduel du groupe de type k dans la solution de groupes, soit Γ_k , en utilisant l'expression du terme résiduel d'UNIQUAC.

Le coefficient d'activité résiduel de l'espèce moléculaire i s'en déduit par la formule empirique :

$$\ln \gamma_i^{(res)} = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{II.48})$$

Où $\nu_k^{(i)}$ est le nombre d'occurrences du groupe k dans la molécule i , et $\Gamma_k^{(i)}$ le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans la solution de groupes obtenue à partir de la molécule i pure. Ce terme est nécessaire pour assurer que le coefficient d'activité d'une espèce pure est bien égal à 1.

Un gigantesque travail de régression de données d'équilibre liquide-vapeur a été entrepris pour compléter progressivement la matrice des paramètres d'interactions entre groupes principaux. Des mises à jour et des extensions sont publiées périodiquement. Bien que cette matrice ne soit actuellement remplie qu'à moitié à peu près, l'équation UNIFAC est utilisable pour représenter l'équilibre liquide vapeur de nombreux mélanges. Son avantage principal est de ne pas demander à l'utilisateur final de déterminer des paramètres d'interaction spécifiques à son système ; cela se paye naturellement par une précision moindre, mais souvent acceptable pour un pré-design de procédé de séparation.

L'équation UNIFAC permet effectivement de représenter convenablement un grand nombre de systèmes. Elle autorise même la "prédiction" du comportement de systèmes pour lesquels il n'existe pas de données expérimentales, avec en général un assez bon degré de fiabilité. C'est donc une équation souvent utilisée pour modéliser les mélanges lors des étapes initiales de développement d'un procédé. Mais à partir du moment où on dispose de données expérimentales, il est préférable d'ajuster les paramètres d'un modèle sur ces données, on aura de toute façon une meilleure précision qu'avec UNIFAC. [40]

Conclusion

Un modèle est d'autant plus rigoureux, quand les équations qui le composent sont conformes aux phénomènes moléculaires et un modèle est d'autant plus intéressant quand il est généralisable à beaucoup de cas. Les modèles NRTL et UNIQUAC sont comparables par leur domaine d'application (composés polaires ou non polaires) et leurs qualités prédictives. Leurs paramètres binaires doivent être déterminés par corrélation de données expérimentales. Il arrive cependant qu'aucune données expérimentales relatives au système traité ne soit disponible on pourra tenter d'appliquer une méthode de contribution de groupes tels que : UNIFAC, ASOG [50].

Chapitre **3**

PROCEDURE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires ternaires (eau - acide lactique - MIBK), (eau - acide acétique - MIBK), (eau - acide acétique - Dichlorométhane), (eau + acide acétique + alcool isoamylique), (eau + acide lactique + alcool isoamylique), (eau + acide acétique + éthyle acétate) et (eau + acide lactique + éthyle acétate). Ainsi que le système quaternaire (eau + acide acétique + acide lactique + alcool isoamylique) à une température constante 20 ± 1 °C et à pression atmosphérique.

Les données d'équilibre liquide-liquide sont déterminés en utilisant la courbe d'étalonnage donnant l'indice de réfraction pour différentes compositions des solutions considérées

Le coefficient de distribution et le facteur de séparation ont été calculés pour étudier l'efficacité de l'extraction des solvants pour la séparation des acides acétique et lactique à partir des solutions aqueuses.

III.1 Matérielles, Produits et Technique expérimentale

III.1.1 Matérielles

Les fractions de chaque phase sont déterminées à l'aide d'un réfractomètre analogique couplé avec un appareil maintenu à la température de fonctionnement. Ce réfractomètre de type EUROMEX RD 645.

III.1.2 Produits

Lors de l'étude des équilibres de phases de ce type des systèmes, deux solvants, trois solutés et un diluant ont été utilisés, le tableau (III.1) récapitule les différentes caractéristiques physico-chimiques (données fournisseurs).

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

Produits chimiques	Pureté (%)	Provenance	Point d'ébullition (C°)	Densité (20/4) g/cm ³	Indice de réfraction à 20°C	Indice de réfraction à 18°C expérimentale
Eau distillée	/	Laboratoire	100	1	1.334	1.334
MIBK	98	Fluka	114 - 117	0.801	1.3958	
Dichlorométhane	99	BIOCHEM Chemopharma	39.8	1.320 – 1.332	1.423 – 1.425	
Alcoolisoamylique	98.5	Biochem chemopharma	130 +1	0.809	1.407	1.4095
Ethyle acétate	99	BDH. PROLABO	77	0.901	1.372	1.372
Acide acétique	99 / 100	ADEN-LABO	117.87	1.0495	1.3698	1.374
Acide lactique	85-90	Biochem chemopharma	122	1.2485	1.4414	1.425

III.2 Techniques expérimentales

L'isotherme de solubilité (courbe binodale) a été déterminée par la méthode de point de trouble [51-52]. 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.

III.2.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires

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

Partie droite de la courbe: on prépare par pesée une série des mélanges binaires (diluants + soluté) à l'aide d'une balance électrique, l'agitation des mélanges est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante. On titre par le solvant jusqu'à l'apparition d'un trouble (jusqu'au point où le mélange binaire commence à perdre son homogénéité et juste après ce point on

remarque la présence des deux phases), et on note le volume de solvant versé. Et on mesure l'indice de réfraction (n_D) des nouveaux mélanges à l'aide d'un réfractomètre.

Partie gauche de la courbe: nous suivons les mêmes étapes précédentes, la différence entre les deux parties consiste à : pour la 2^{ème} partie, les mélanges binaires initiaux sont (soluté + solvant), et on ajoute le troisième élément (diluante) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble.

La conversion des compositions obtenues en poids (masses) à des fractions massiques est déterminée par la relation suivante :

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

Avec :

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

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

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

Les résultats obtenus pour les systèmes étudiés sont résumés dans l'annexe.

A partir des données expérimentales, on construit la courbe d'étalonnage qui permet de déterminer les compositions des mélanges, correspondant aux conodales

Les figures suivantes (III.1-7) représentent la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques du diluant (eau), soluté (acide acétique ou lactique) et solvant (MIBK, Dichlorométhane, alcool isoamylique ou éthyle acétate) pour les systèmes étudiés.

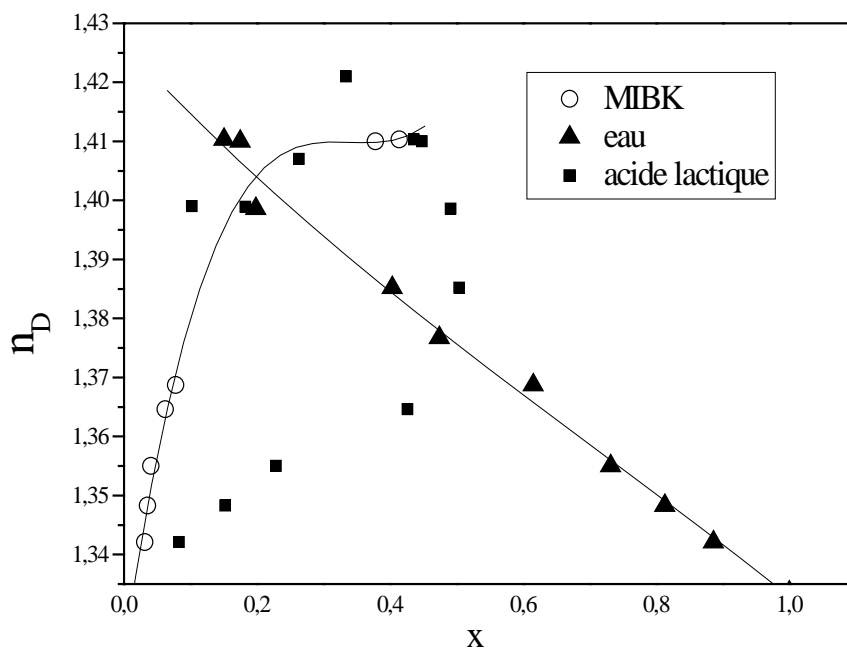


Figure III.1 : La courbe d'étalonnage du système (eau + acide lactique + MIBK)

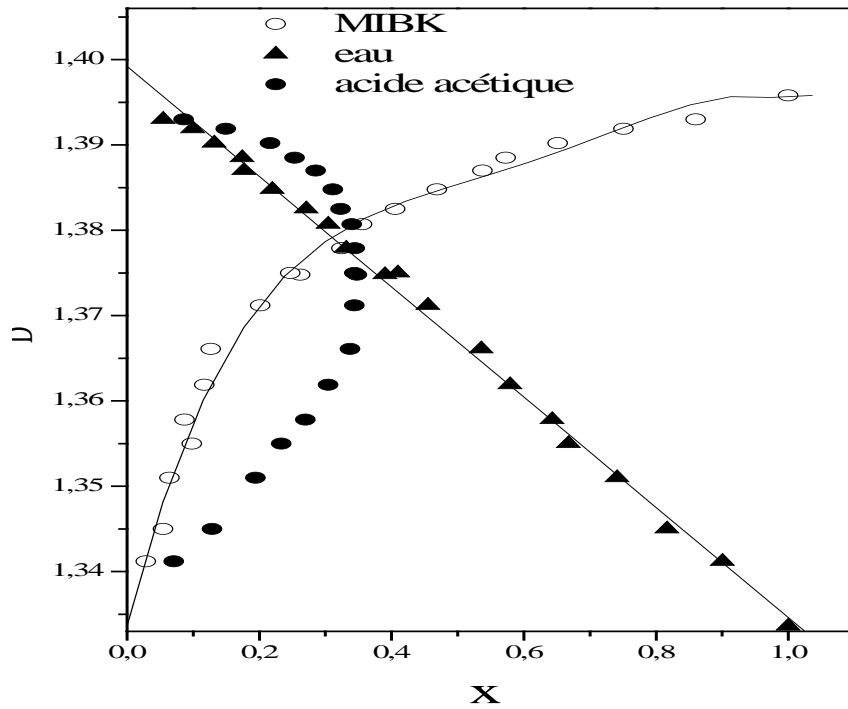


Figure III.2 : La courbe d'étalonnage du système (eau + acide acétique + MIBK).

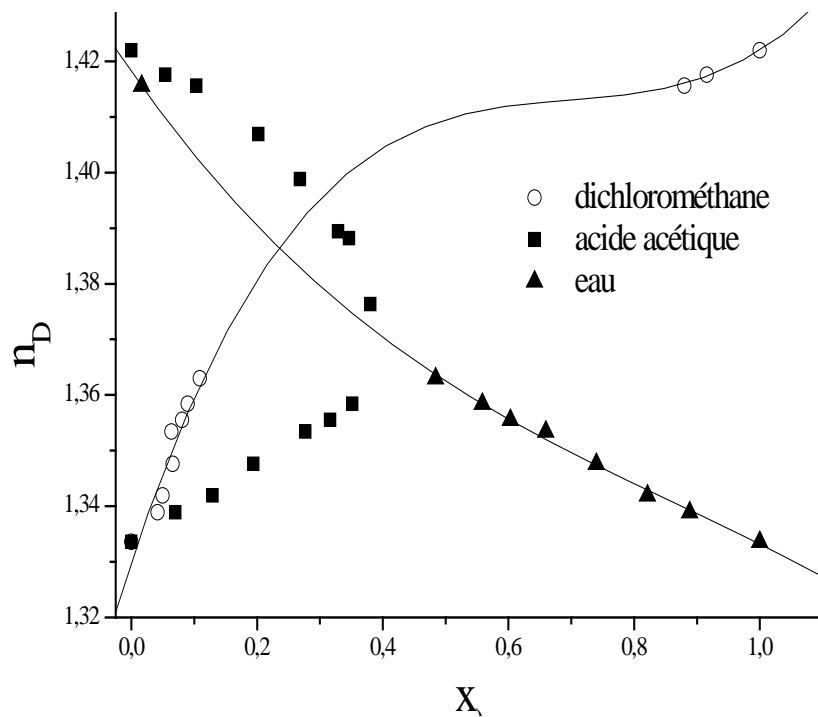


Figure III.3: La courbe d'étalonnage du système (eau + acide acétique + Dichlorométhane).

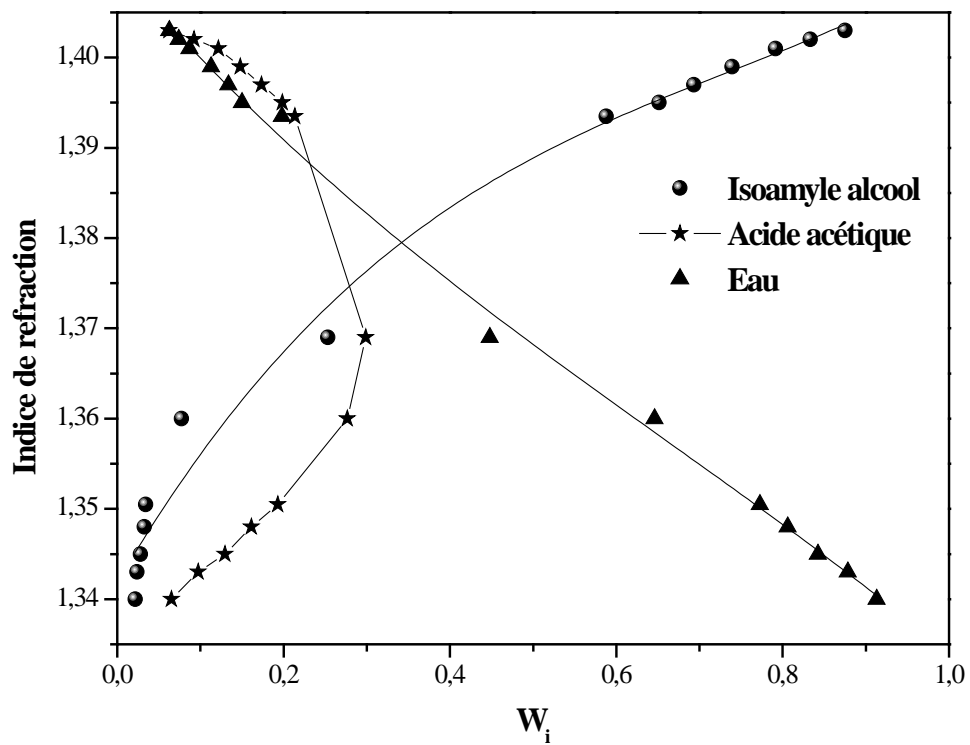


Figure III.4: La courbe d'étalonnage du système (eau + acide acétique + alcool isoamylique).

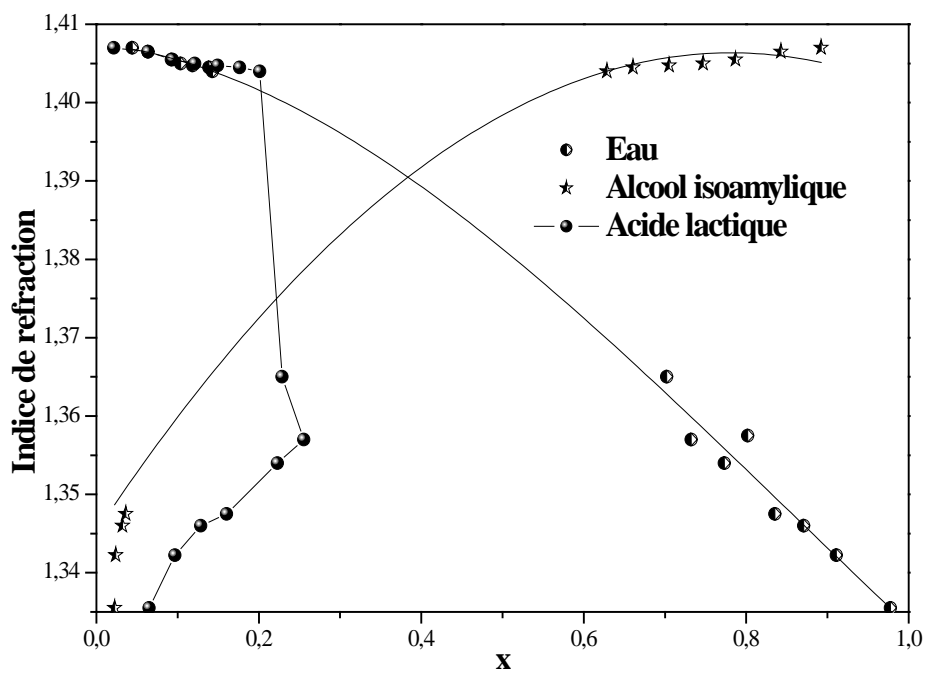


Figure III.5: La courbe d'étalonnage du système (eau + acide lactique + alcool isoamylique).

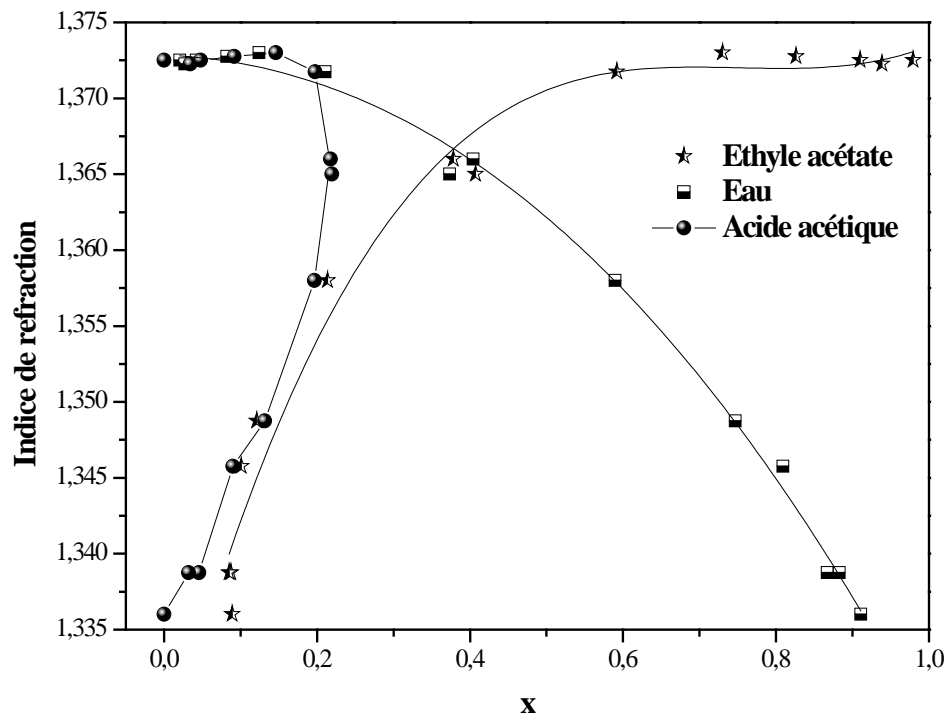


Figure III.6: La courbe d'étalonnage du système (eau + acide acétique + éthyle acétate).

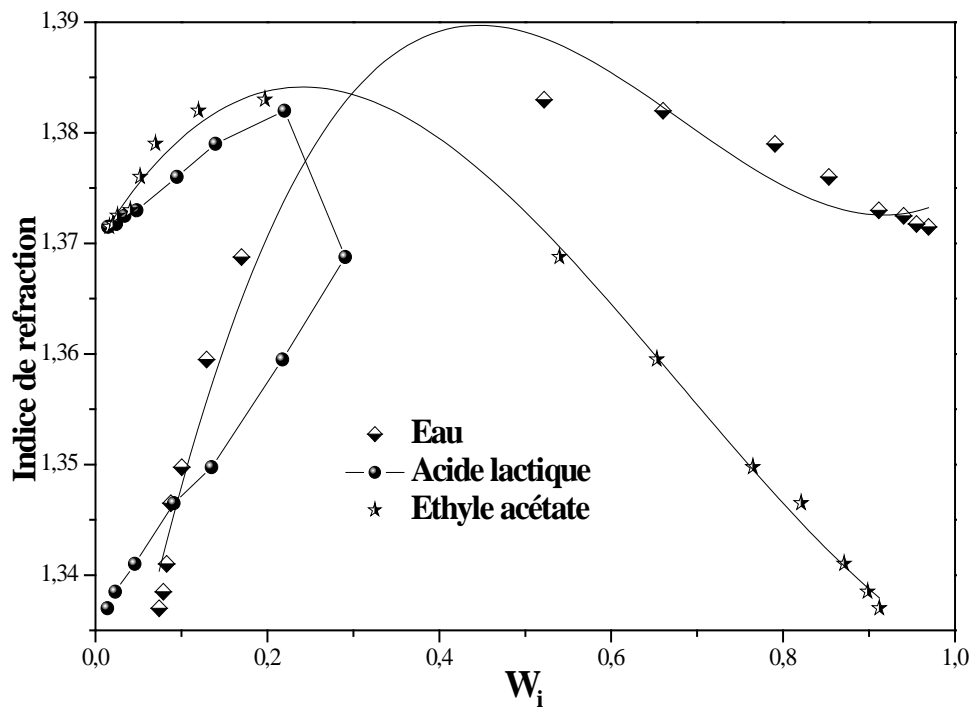


Figure III.7 : La courbe d'étalonnage du système (eau + acide lactique+ éthyle acétate).

III.2.2 Construction des droites d'équilibres (conodales) pour les systèmes ternaires

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (diluant + soluté + solvant) de masse égale 30g mais avec des concentrations différentes.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 3 heures afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 250 ml pour une durée de 24 heures.

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

Les compositions de chaque constituant ont été déterminées par extrapolation à partir des courbes d'étalonnage.

III.2.3 Construction des courbes binodale et conodales pour les systèmes quaternaires

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

$$M = x_{acétique} / (x_{acétique} + x_{lactique})$$

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

Détermination de la composition des deux phases à l'équilibre du système quaternaire se fait à partir de la même manière du système ternaire. Les mélanges composés de (diluant + acide acétique + acide lactique + solvant).

Les courbes d'étalonnage pour le système quaternaire sont représentées dans les figures ci-dessous :

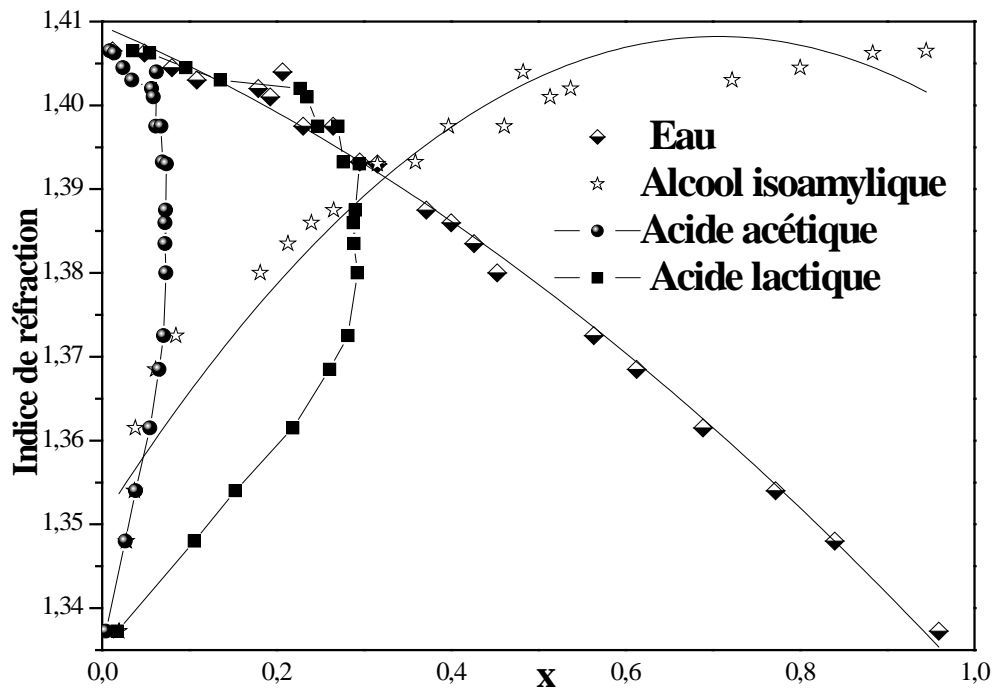


Figure III.8 : La courbe d'étalonnage du système (eau + M = 0.2 + alcool isoamylique).

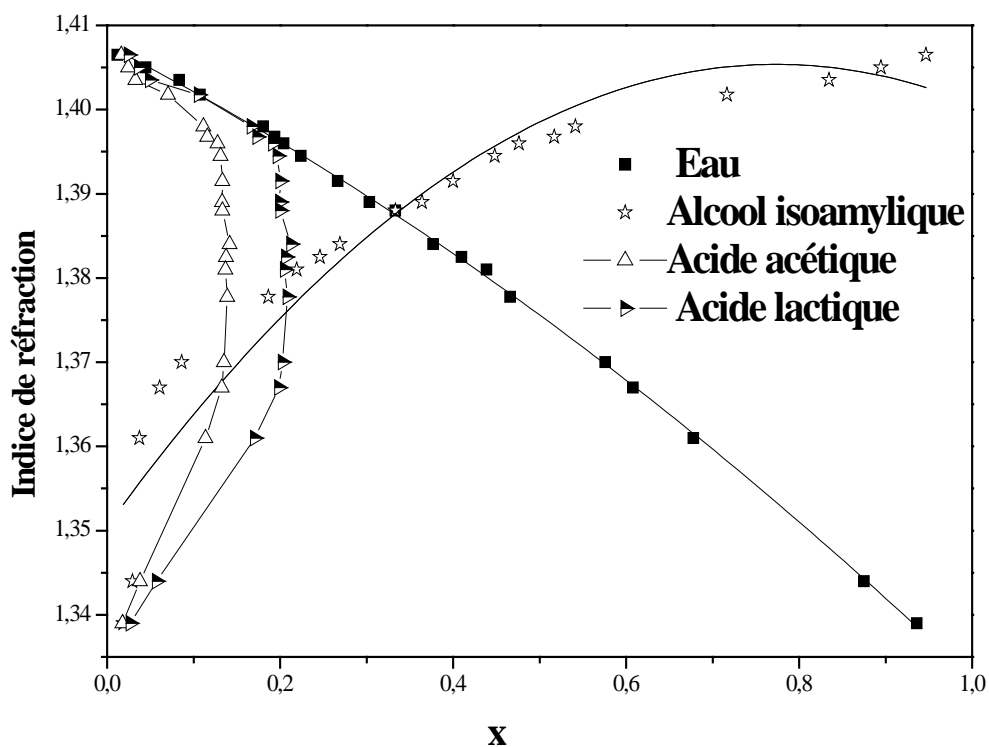


Figure III.9 : La courbe d'étalonnages du système (eau + M = 0.4 + alcool isoamylique).

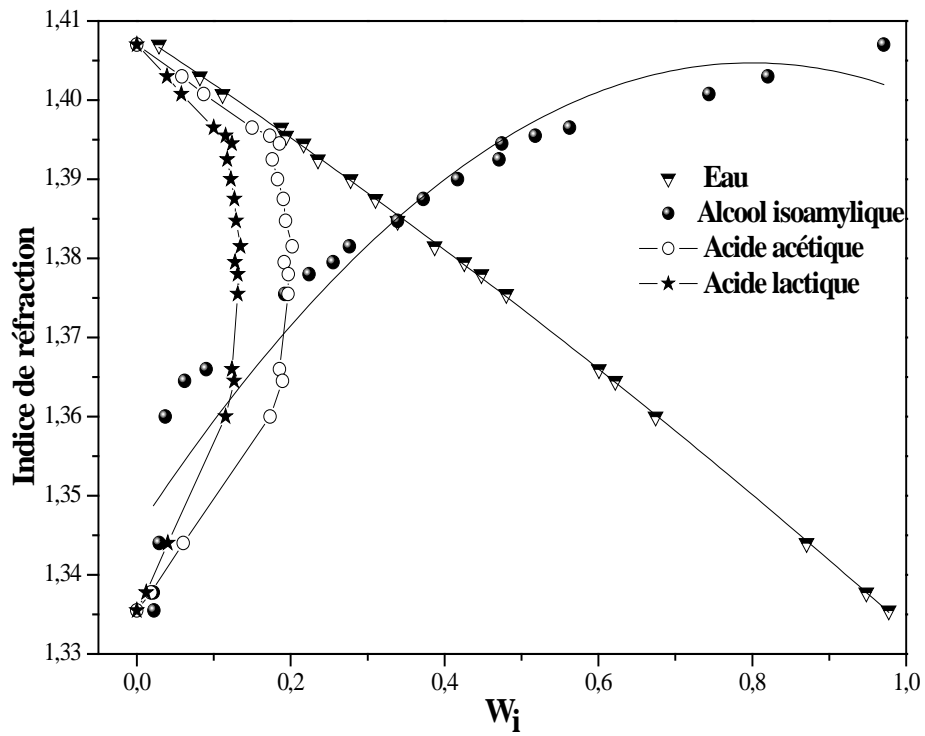


Figure III.10: Courbe d'étalonnage du système (eau + M = 0.6 + alcool isoamylique).

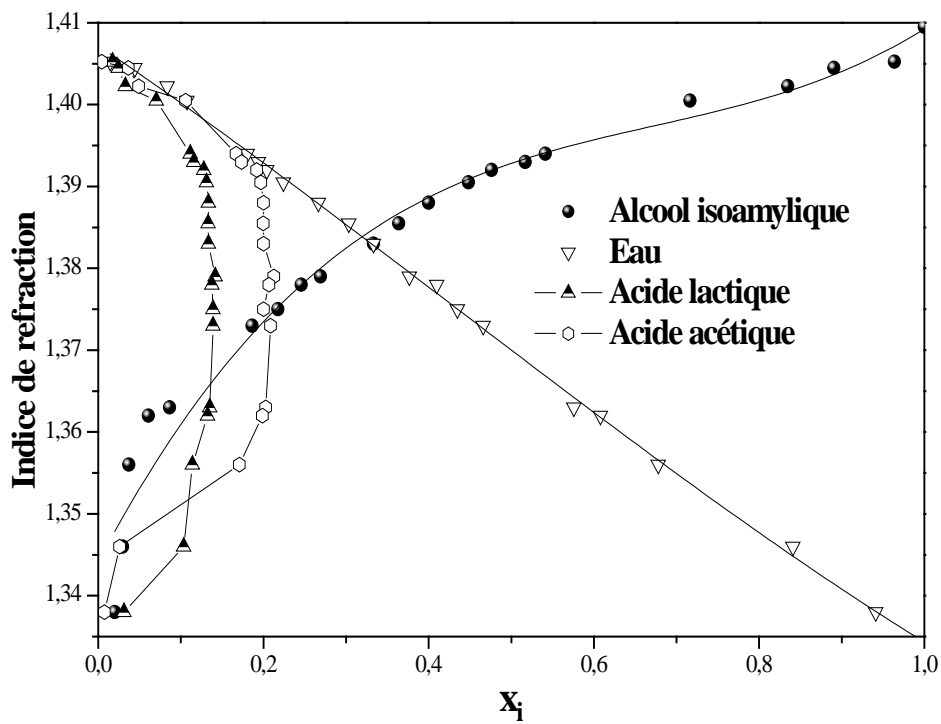


Figure III.11: Courbe d'étalonnage du système (eau + M = 0.8 + alcool isoamylique).

Chapitre **4**

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide obtenus pour les systèmes considérés :

- Eau - Acide Acétique- Dichlorométhane
- Eau - acide acétique – MIBK
- Eau - acide lactique– MIBK
- Eau - acide acétique - alcool isoamylique
- Eau - acide lactique - alcool isoamylique
- Eau - acide acétique - éthyle acétate
- Eau - acide lactique - éthyle acétate

En utilisant différentes représentations graphiques ainsi que leurs discussions pour le système quaternaire (eau + acide acétique + acide lactique + alcool isoamylique), à température constante $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ et à pression atmosphérique.

A la fin de ce chapitre, les paramètres d'interactions des modèles NRTL et UNIQUAC ont été calculés à partir des résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'une combinaison de la méthode homotopie continuation et de l'algorithme génétique pour les systèmes Eau - Acide Acétique- Dichlorométhane, Eau - acide acétique – MIBK et Eau - acide lactique – MIBK.

IV.1 Les systèmes ternaires

Les données d'équilibre (conodales) pour les systèmes étudiés sont résumées dans les tableaux IV.1-7. et représentées par les figures IV.1-7

IV.1.1 Système Eau - Acide- Acétique- Dichlorométhane

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

Tableau IV.1 : Données d'équilibre expérimental (conodales) du système (eau +acide acétique + Dichloromethane) en fraction massique.

<i>Phase RAFFINAT</i>			<i>Phase EXTRAIT</i>		
$x_{\text{Dichloromé}}$	$x_{\text{acétique}}$	x_{eau}	$x_{\text{Dichloromé}}$	$x_{\text{acétique}}$	x_{eau}
0,06224	0,219	0,7186	0,9801	0,01449	0,00541
0,06461	0,2564	0,6789	0,9302	0,04786	0,02194
0,06841	0,2877	0,6437	0,8903	0,0807	0,029
0,08532	0,3339	0,5807	0,8517	0,1167	0,03156
0,09589	0,3712	0,5328	0,8188	0,14911	0,03209

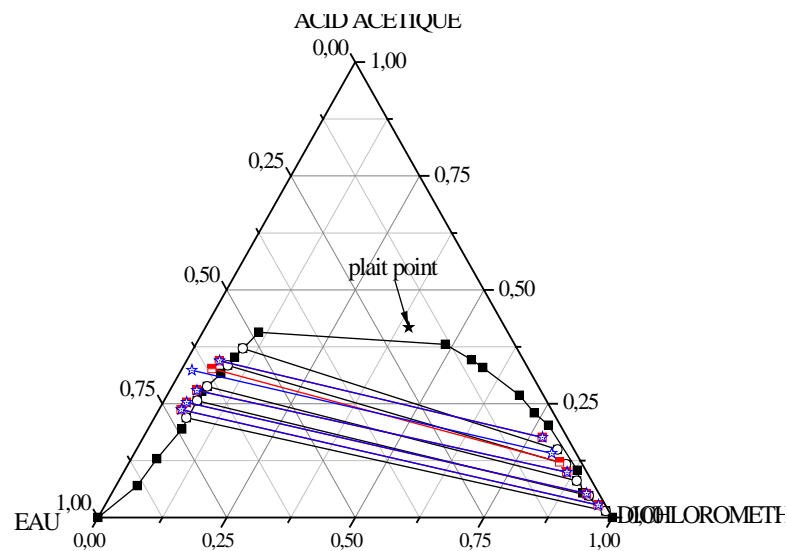


Figure IV. 1: Diagramme d'équilibre du système ternaire (eau +acide acétique +Dichloromethane)

IV.1.2 Système Eau - acide acétique – MIBK

Tableau IV.2 : Données d'équilibre expérimental (conodales) du système (eau -acide acétique - MIBK) en fraction massique.

<i>Phase RAFFINAT</i>			<i>Phase EXTRAIT</i>		
x_{MIBK}	$x_{\text{acétique}}$	x_{eau}	x_{MIBK}	$x_{\text{acétique}}$	x_{eau}
0.0143	0.0314	0.9543	0.9489	0.03176	0.01934
0.03575	0.09115	0.8731	0.8449	0.09271	0.06239
0.04355	0.1256	0.83085	0.7992	0.1212	0.0796
0.05395	0.15815	0.7879	0.7548	0.1497	0.0955
0.06566	0.18284	0.7515	0.7056	0.1821	0.1123
0.08841	0.22319	0.6884	0.6721	0.2048	0.1231
0.1105	0.2706	0.6189	0.6156	0.2334	0.151
0.1150	0.2824	0.6026	0.5233	0.2924	0.1843

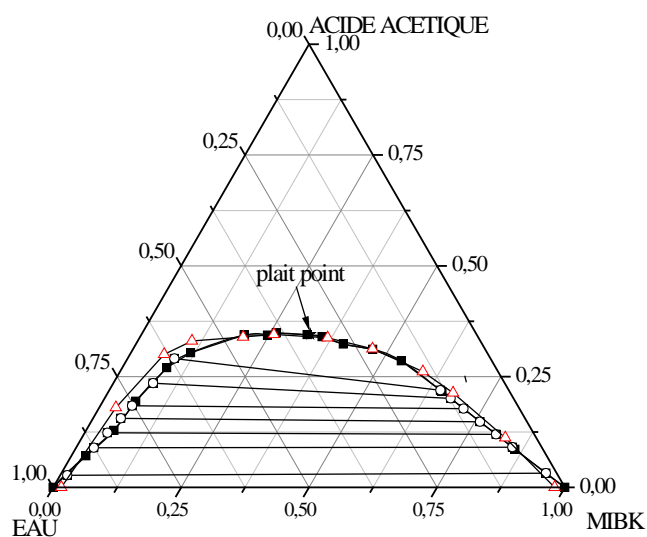


Figure IV. 2: Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide acétique + MIBK)

—●— courbe binodale; —○—tie-line data; —■— courbe binodale à T=308.15 K [53].

IV.1.3 Système Eau - acide lactique – MIBK

Tableau IV.3: Données d'équilibre expérimental (conodales) du système (eau -acide lactique - MIBK) en fraction massique.

<i>Phase RAFFINAT</i>			<i>Phase EXTRAIT</i>		
x_{MIBK}	x_{lactique}	x_{eau}	x_{MIBK}	x_{lactique}	x_{eau}
0.03656	0.19684	0.7666	0.9442	0.04214	0.01366
0.0598	0.28344	0.65676	0.8796	0.08687	0.03353
0.07476	0.33354	0.5917	0.86104	0.10308	0.03588
0.07774	0.34376	0.5785	0.8053	0.1517	0.043
0,08755	0,4689	0,4435	0.7902	0.1659	0.0439

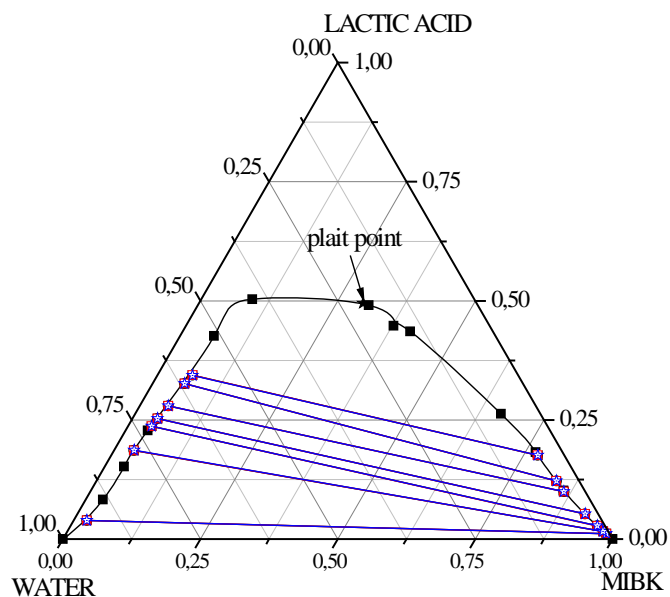
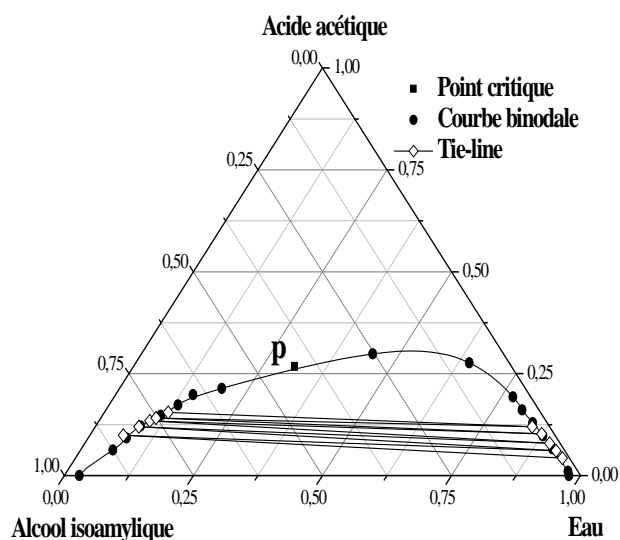


Figure IV. 3: Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide lactique + MIBK)

IV.1.4 Système Eau + acide acétique + alcool isoamylique

Tableau IV.4: Données d'équilibres expérimentaux (conodales) du système (eau + acide acétique + alcool isoamylique) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
x_{eau}	$x_{\text{acétique}}$	$x_{\text{isoamyle alcool}}$	x_{eau}	$x_{\text{acétique}}$	$x_{\text{isoamyle alcool}}$
0,9262	0,06139	0,01241	0,05586	0,06644	0,8777
0,91011	0,07219	0,0177	0,08114	0,12186	0,797
0,89241	0,08851	0,01908	0,09747	0,13058	0,77195
0,86988	0,10967	0,02045	0,10666	0,15886	0,73448
0,84689	0,12599	0,02712	0,12528	0,17427	0,70045

**Figure IV. 4:** Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide acétique + alcool isoamylique).

IV.1.5 Système Eau + acide lactique + alcool isoamylique

Tableau IV. 5: Données d'équilibres expérimentaux (conodales) du système (eau + acide lactique + alcool isoamylique) en fraction massique

Phase raffinat			Phase extrait		
x_{eau}	x_{lactique}	$x_{\text{alcoolisoamylique}}$	x_{eau}	x_{lactique}	$x_{\text{alcool isoamylique}}$
0,94022	0,04231	0,01747	0,14925	0,24063	0,61011
0,91057	0,06989	0,01954	0,13885	0,2361	0,62505
0,88896	0,09059	0,02045	0,12896	0,23013	0,64091
0,8669	0,11289	0,02321	0,12298	0,22714	0,64988
0,84137	0,13059	0,02804	0,1177	0,22345	0,65885

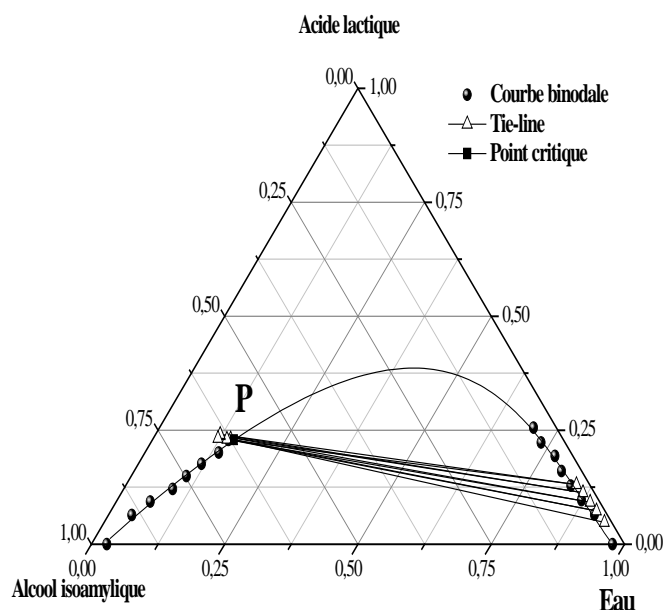


Figure IV. 5: Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide lactique + alcool isoamylique) .

On remarque que dans la figure IV.5, les fractions massiques d'acide lactique dans la phase extrait restent constantes à cause de la grande solubilité de l'acide lactique dans l'eau par rapport au solvant alcool isoamylique.

IV.1.6 Système Eau + acide acétique + éthyle acétate

Tableau IV. 6 : Données d'équilibres expérimentaux (conodales) du système (eau + acide acétique + éthyle acétate) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
X_{eau}	$X_{\text{acétique}}$	$X_{\text{éthyle acétate}}$	X_{eau}	$X_{\text{acétique}}$	$X_{\text{éthyle acétate}}$
0,86577	0,0481	0,08613	0,0505	0,0718	0,8777
0,8441	0,0593	0,0966	0,0369	0,0718	0,8913
0,7929	0,0839	0,1232	0,0309	0,0708	0,8983
0,7854	0,0874	0,1272	0,0239	0,0703	0,9058
0,7387	0,1095	0,1518	0,0178	0,0694	0,9128

A partir du tableau, on note que les fractions massique de l'acide acétique dans la phase extrait est presque constante.

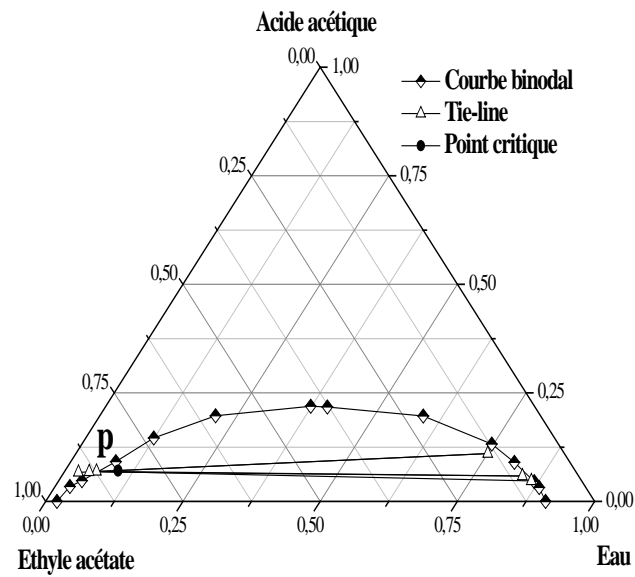


Figure IV.6: Diagramme d'équilibre expérimental du système ternaire (Eau + acide acétique + éthyle acétate).

IV.1.7 Système Eau + acide lactique + éthyle acétate

Tableau IV.7: Données d'équilibre expérimental (conodales) du système (Eau + acide lactique éthyle acétate) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
x_{eau}	x_{lactique}	$x_{\text{éthyle acétate}}$	x_{eau}	x_{lactique}	$x_{\text{éthyle acétate}}$
0,8747	0,0506	0,0745	0,0229	0,0652	0,9118
0,8551	0,0652	0,0795	0,0319	0,1184	0,8496
0,8085	0,0993	0,0921	0,0414	0,1401	0,8185
0,7709	0,1254	0,1036	0,0439	0,1441	0,812
0,7317	0,152	0,1162	0,0565	0,161	0,7824

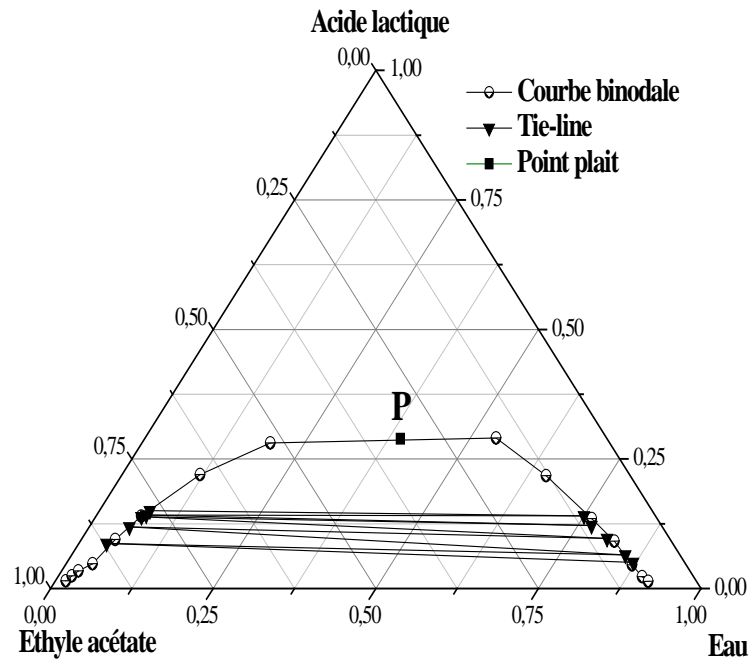


Figure IV.7: Diagramme d'équilibre du système ternaire (eau + acide lactique + éthyle acétate)

IV.1.8 Comparaison entre les systèmes ternaires

On remarque que ces systèmes comportent comme un diagramme d'équilibre liquide-liquide de type 1, puisque (acide acétique ou acide lactique – eau et acide acétique ou acide lactique – solvant) sont deux paires liquides qui sont complètement miscibles et la seule paire liquide (eau – solvant organique) est partiellement miscible.

Les pentes de la droite d'équilibre obtenues dans ce travail montrent que l'acide lactique est plus soluble dans l'eau que le MIBK, isoamylique alcool et éthyle acétate. Même résultat obtenu par Selin Sahin [22] pour le système eau – acide lactique – 1-octanol.

Les diagrammes de phase de l'équilibre liquide-liquide de ces systèmes montrent que la zone d'immiscibilité dépend de la solubilité mutuelle de l'eau et des solvants organiques. Dans ces systèmes ternaires, l'eau est le plus soluble dans le système contenant le MIBK que dans le Dichlorométhane. La zone d'immiscibilité augmente pour les systèmes étudiés suivant l'ordre éthyle acétate < l'alcool isoamylique < MIBK < Dichlorométhane (figure IV.8 et IV.9) pour les deux acides acétique et lactique.

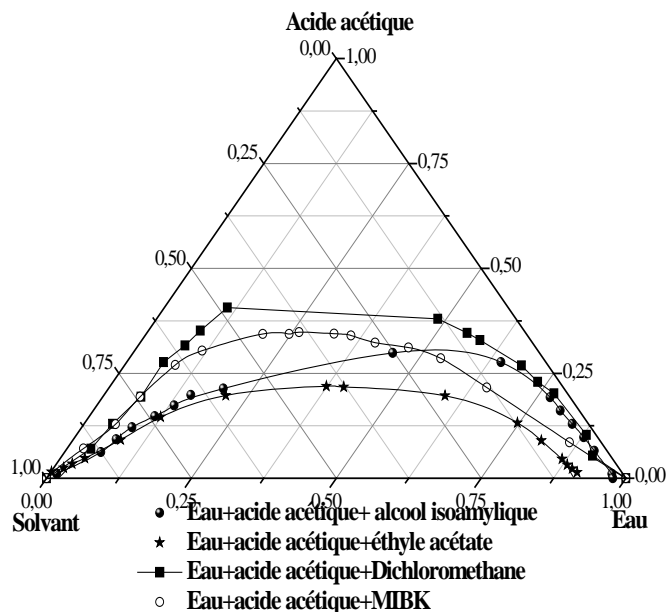


Figure IV. 8: Comparaison de la zone de miscibilité pour l'acide acétique

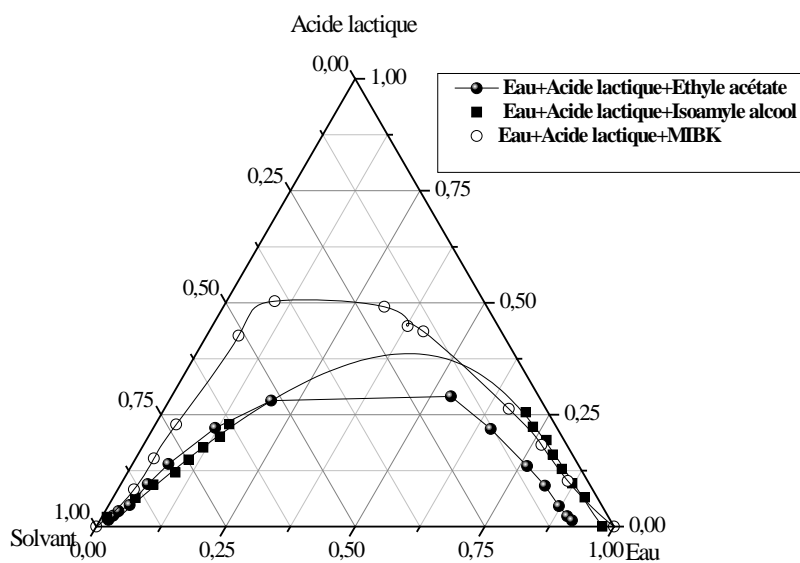


Figure IV. 9: Comparaison de la zone de miscibilité pour l'acide lactique

IV.1.9 Points critiques pour les systèmes ternaires

Les points plait (points critique) pour chaque système ont été déterminés par la méthode décrite dans Treybal [39] en fonction des coordonnées de la corrélation de Hand .

Le tableau suivant résume les valeurs des points critiques déterminé par la méthode de Treybal pour ces systèmes.

Tableau IV. 8: Les Valeurs estimées du point critique pour les quatre systèmes ternaires.

Système	Point critique		
	X _{eau}	X _{soluté}	X _{solvant}
Eau - acide lactique - MIBK	0.20643	0.49519	0.29838
Eau - acide acétique - MIBK	0.32472	0.34528	0.3300
Eau - acide acétique – Dichlorométhane	0.18715	0.41752	0.39533
Eau+acide acétique + alcool isoamylique	0.3152	0.2643	0.4203
Eau + acide acétique + éthyle acétate	0.0964	0.071	0.8326
Eau + acide lactique + alcool isoamylique	0.1534	0.2288	0.6178
Eau + acide lactique + éthyle acétate	0,3933	0,289	0,3177

IV.1.10 Paramètres de suivi :

Pour montrer la sélectivité, l'efficacité et le pouvoir des solvants (MIBK, Dichlorométhane alcool isoamylique et éthyle acétate) à extraire les acides carboxyliques (acide acétique et acide lactique) à partir de l'eau. On doit calculés les coefficients de distribution (D_i) pour les acides (acétique et lactique) et pour l'eau, ainsi que le facteur de séparation (β).

Le coefficient de distribution est calculé par la formule suivante :

$$D = \frac{\text{Fraction massique de (i) dans la phase extract (} x_i^E \text{)}}{\text{Fraction massique de (i) dans la phase raffinat (} x_i^R \text{)}} \quad (\text{IV.1})$$

Avec (i) : soit acide acétique, lactique ou l'eau.

Le facteur de séparation est exprimé comme suite :

$$\beta = \frac{D_{\text{acide (acétique .lactique)}}}{D_{\text{eau}}} \quad (\text{IV.2})$$

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

Tableau IV. 9: Les coefficients de distributions (D_{acide} , D_{eau}) et le facteur de séparation (β) pour chaque système

D_{acide}	D_{eau}	β
Eau–AcideLactique - MIBK		
0.00583	0.29582	50.7697
0.01178	0.08589	7.29008
0.01934	0.11635	6.01692
0.03394	0.20743	6.11178
0.05793	0.35623	6.1497
0.06736	0.37301	5.53753
0.08114	0.50961	6.28077
Eau–AcideAcétique - MIBK		
0.02184	1.16376	53.28588
0.06509	1.01184	15.54568
0.08969	0.97306	10.84935
0.11548	0.95065	8.23185
0.14448	0.96339	6.6681
0.1786	0.85447	4.78421
0.21586	0.75449	3.49532
Eau–AcideAcétique - Dichloromethane		
0.00753	0.06616	8.78849
0.03232	0.18666	5.77596
0.04505	0.2805	6.22614
0.05435	0.34951	6.43086
0.06023	0.4017	6.6695

D_{acide}	D_{eau}	β
Eau + Acide Acétique + Alcool Isoamylique		
2,29742	0,06849	33,5456
1,96918	0,09143	21,5372
1,69552	0,10918	15,52983
1,38235	0,12232	11,30088
1,28871	0,14604	8,82439
Eau + Acide Lactique + Alcool Isoamylique		
4.77178	0.15452	30.88167
3,15068	0.1526	20.64719
2,58134	0.13828	18.66753
2.12429	0.14017	15.15485
1.77211	0.14358	12.34211
Eau + Acide Acétique + Ethyle Acétate		
1,46822	0,06735	21,80054
1,20604	0,05594	21,55994
0,83811	0,04853	17,26845
0,79739	0,04079	19,5509
0,60727	0,03519	17,25897
(eau + acide lactique + éthyle acétate)		
1,97238	0,04937	33,68018
1,89352	0,07262	26,07378
1,48137	0,08701	17,02601
1,20608	0,09872	12,21766
1,10034	0,10604	10,37705

Le tableau IV.9 montre que le solvant MIBK donne un meilleur coefficient de distribution que les autres solvants pour la séparation des deux acides dans l'eau; donc le MIBK est le solvant plus efficace

IV.1.11 Fiabilité des données expérimentales

La fiabilité des données expérimentales (droites d'équilibres ou conodales), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi deux corrélations, corrélation d'Othmer-Tobias et Hand [54-55].

Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes :

Corrélation d'Othmer-Tobias :

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

Corrélation de Hand :

$$\log\left(\frac{x_{\text{acide}}^E}{x_{\text{solvant}}^E}\right) = M \log\left(\frac{x_{\text{acide}}^R}{x_{\text{eau}}^R}\right) + N$$

Les figures IV.10 - IV.1 représentent les courbes de fiabilité de corrélation d'Othmer-Tobias et Hand respectivement :

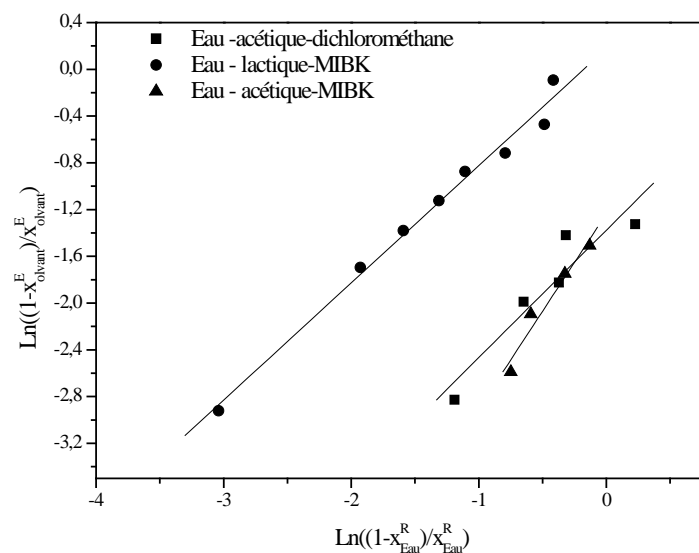


Figure IV.10-a: Corrélation d'Othmer-Tobias

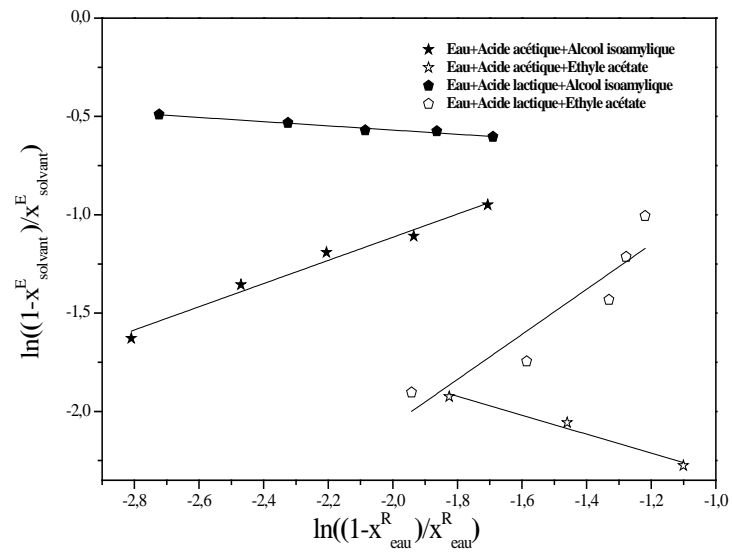


Figure IV.10-b: Corrélation d'Othmer-Tobias

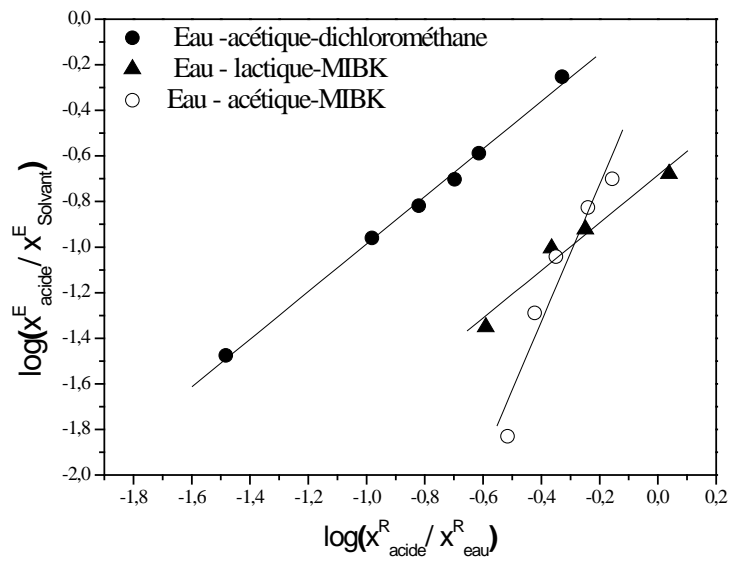


Figure IV.11-a: Corrélations de Hand

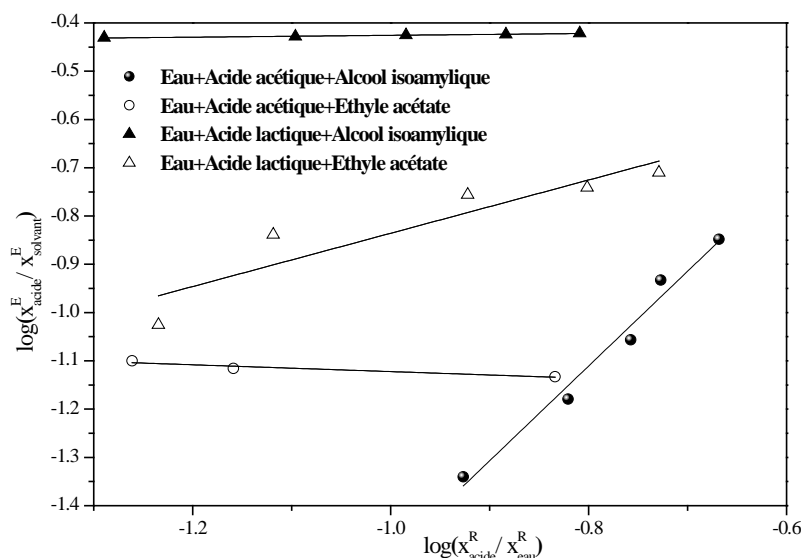


Figure IV.11-b : Corrélations de Hand

Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer Tobias ont été déterminés par la méthode de régression de moindre carré (tableau IV.10). Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 implique un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Tableau IV. 10: Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système.

Systeme	Corrélation	Othmer-Tobias	Hand
Eau-acétique-MIBK		M= 1.4248 N= 0.2849 $R^2= 0.9867$	M= 0.0575 N= 1.0443 $R^2= 0.9983$
Eau -lactique -MIBK		M= 0.1568 N= 0.8638 $R^2= 0.9955$	M= - 0.6843 N= 1 .0448 $R^2= 0.9832$
Eau-acétique-dichlorométhane		M= - 0.5841 N= 1.2897 $R^2= 0.9991$	M= - 0.124 N= 3.006 $R^2= 0.9589$
Eau + acétique + alcool isoamylique		M = 0.5892 N = 0.0643 $R^2 = 0.9712$	M = 0.4987 N = -0.565 $R^2 = 0.972$
Eau + acétique + éthyle acétate		M = -0.4826 N = -2.7914	M = -0.0703 N = -1.1925

	$R^2 = 0.9591$	$R^2 = 0.854$
Eau + lactique + alcool isoamylique	M = -0.1 N = -0.78 $R^2 = 0.9659$	M = 0.0193 N = -0.406 $R^2 = 0.9667$
Eau + lactique + éthyle acétate	M = 1.127 N = 0.181 $R^2 = 0.73$	M = 0.5237 N = 0.3143 $R^2 = 0.7793$

IV.2 Etude d'équilibre liquide -liquide de système quaternaire

Les données d'équilibre pour le système eau- acide acétique-acide lactique- alcool isoamylique sont présentées dans le tableau IV.11 et les figures suivantes :

Tableau IV.11 : Les données d'équilibre (conodale) pour le système quaternaire.

Phase raffinat			Phase extrait		
x_{eau}	$x_{M=0.2}$	$x_{\text{alcool isoamylique}}$	x_{eau}	$x_{M=0.2}$	$x_{\text{alcool isoamylique}}$
M=0.2					
0,9484	0,0312	0,0204	0,1187	0,1506	0,7307
0,8777	0,0979	0,0244	0,0841	0,1466	0,7693
0,822	0,1491	0,0289	0,1117	0,1475	0,7408
M=0.4					
0,9394	0,0458	0,0148	0,066	0,0598	0,8742
0,9043	0,0769	0,0188	0,075	0,0628	0,8622
0,8857	0,0854	0,0289	0,0836	0,0653	0,8511
0,8617	0,1074	0,0309	0,0836	0,0653	0,8511
0,8341	0,1285	0,0374	0,0931	0,0703	0,8366
M=0.6					
0,9389	0,0468	0,0143	0,048	0,0597	0,8923
0,9078	0,0749	0,0173	0,07	0,0698	0,8602
0,8837	0,0965	0,0198	0,0795	0,0774	0,8431

0,8591	0,1175	0,0234	0,0881	0,0849	0,827
0,8285	0,1396	0,0319	0,10502	0,10141	0,79357
M=0.8					
0,9389	0,0468	0,0143	0,048	0,0597	0,8923
0,9078	0,0749	0,0173	0,07	0,0698	0,8602
0,8837	0,0965	0,0198	0,0795	0,0774	0,8431
0,8591	0,1175	0,0234	0,0881	0,0849	0,827
0,8285	0,1396	0,0319	0,10502	0,10141	0,79357

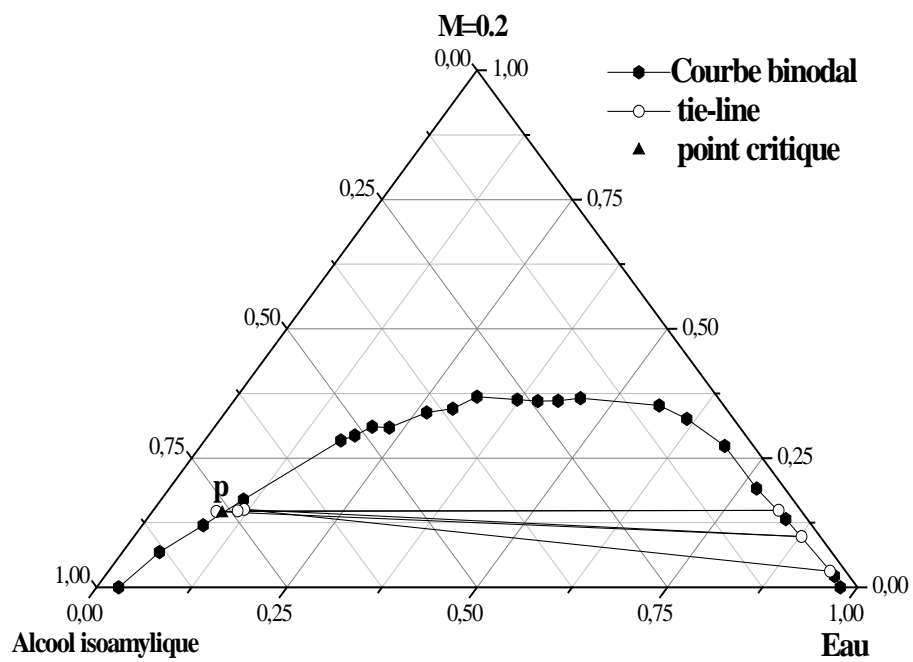


Figure IV.12 : Diagramme d'équilibre du système (eau + M=0.2 + alcool isoamylique)

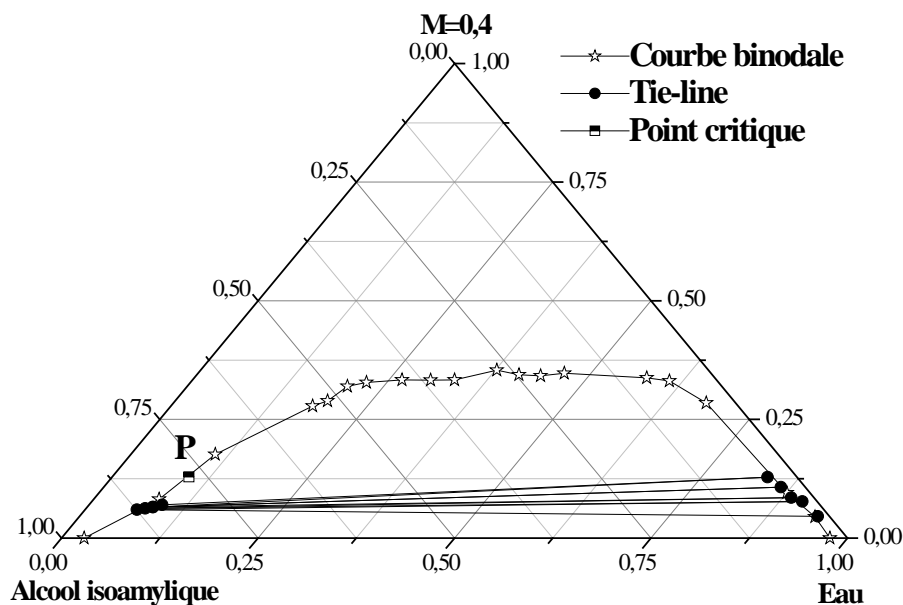


Figure IV.13: Diagramme d'équilibre du système (eau + M= 0.4 + alcool isoamylique)

Dans le cas où le $M = 0.2$ et $M = 0.4$, la quantité de l'acide lactique est plus grande par rapport à la quantité d'acide acétique et on montre que la fraction massique du soluté (mélange des deux acides) reste constante dans la phase extrait qui a montré dans les diagrammes d'équilibres (figure IV.18, IV.19)

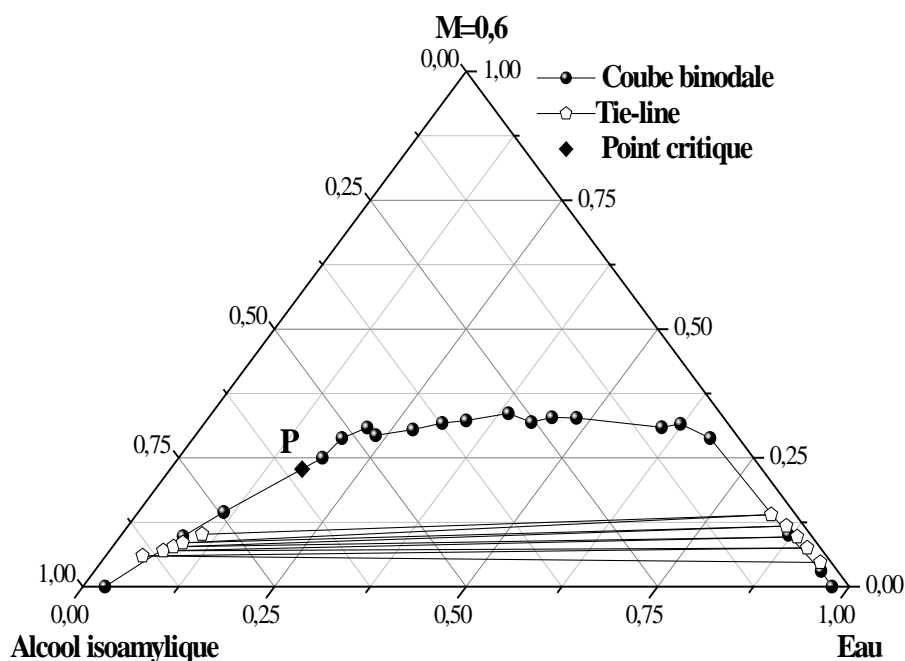


Figure IV.14: Diagramme d'équilibre du système (eau + M= 0.6 + alcool isoamylique)

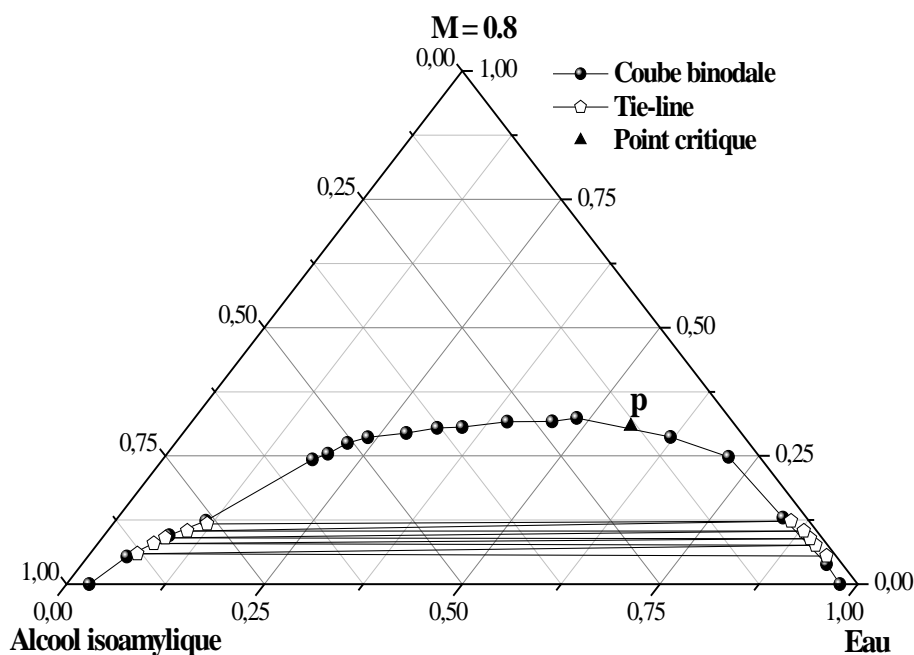


Figure IV.15 : Diagramme d'équilibre du système (eau + M= 0.8 + alcool isoamylique)

IV.2.1 Points critiques pour le système quaternaire

Le tableau ci-dessous présente les valeurs du point critique pour ce système quaternaire qui ont été déterminés par la méthode décrite dans Traybal et qui sont utilisées pour le calcul du point critique pour les systèmes ternaires.

Tableau IV. 12 : Les valeurs du point critique pour chaque système

Systèmes	Point critique		
	x_{eau}	x_M	x_{solvant}
Eau+ M = 0.2 + alcool isoamylique	0,0934	0,143	0,7636
Eau + M = 0.4 + alcool isoamylique	0,0978	0,129	0,7731
Eau + M = 0.6 + alcool isoamylique	0,1719	0,228	0,6001
Eau + M = 0.8 + alcool isoamylique	0.5593	0.3076	0.1331

IV.2.2 Paramètres de suivi

Les coefficients de distribution et le les facteurs de séparation pour chaque système sont regroupés dans le tableau suivant et représentés par les figures suivantes:

Tableau IV.13 : Coefficient de distribution et le facteur de séparation pour le système quaternaire.

$D_{\text{soluté}}$	D_{eau}	B	$D_{\text{soluté}}$	D_{eau}	B
Eau + M = 0.2 +alcool isoamylique			Eau + M = 0.6 +alcool isoamylique		
4.82692	0.12516	38.5843	1.2756	0.05112	24.953
1.49745	0.11387	8.8487	0.9319	0.07711	12.0853
1.23443	0.09582	7.2842	0.802	0.08996	8.915
/	/	/	0.7225	0.10255	7.0453
/	/	/	0.7263	0.12676	5.7297
Eau + M = 0.4 +alcool isoamylique			Eau + M = 0.8 +alcool isoamylique		
1.30568	0.07026	18.58413	1.07729	0.06435	16.74179
0.81664	0.08294	9.84656	1.05333	0.07889	13.35211
0.76464	0.09439	8.10094	1.01685	0.08932	11.38475
0.60801	0.09702	6.26699	0.99259	0.11546	8.5969
0.54708	0.11162	4.90141	0.96293	0.14046	6.8555

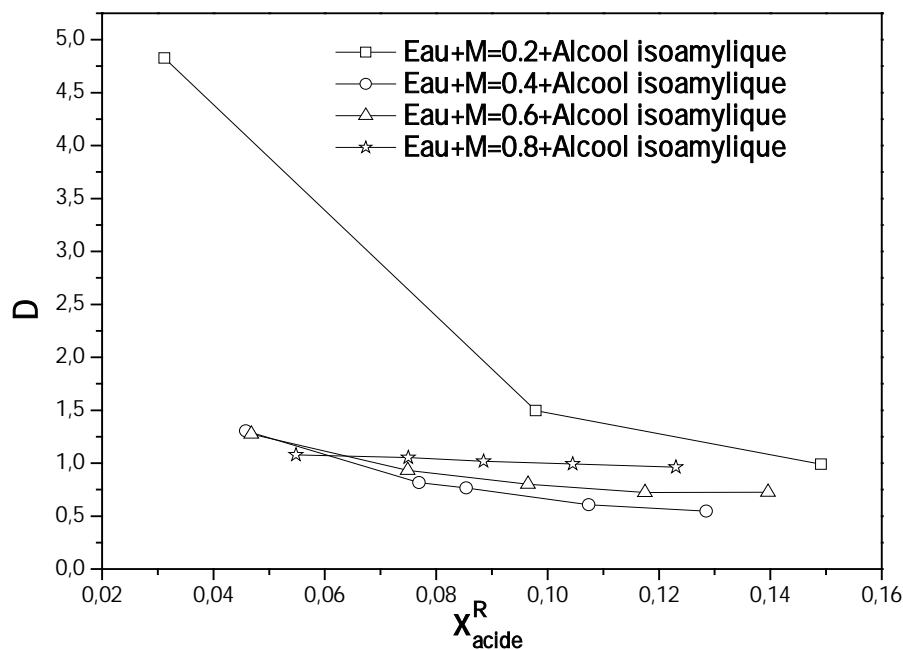


Figure IV. 16 : Courbe de coefficient de distribution pour chaque système.

La figure IV.16 montre que, quand la composition de l'acide lactique augmente dans le mélange (acide lactique + acide acétique), la valeur du coefficient de distribution augmente. Pour le cas où $M = 0.2$, donne une valeur maximale du coefficient de distribution $D = 4.82692$.

Les valeurs du facteur de séparation calculés montrent une grande valeur pour le système (eau + $M = 0.2$ + alcool isoamylique) figure IV.17.

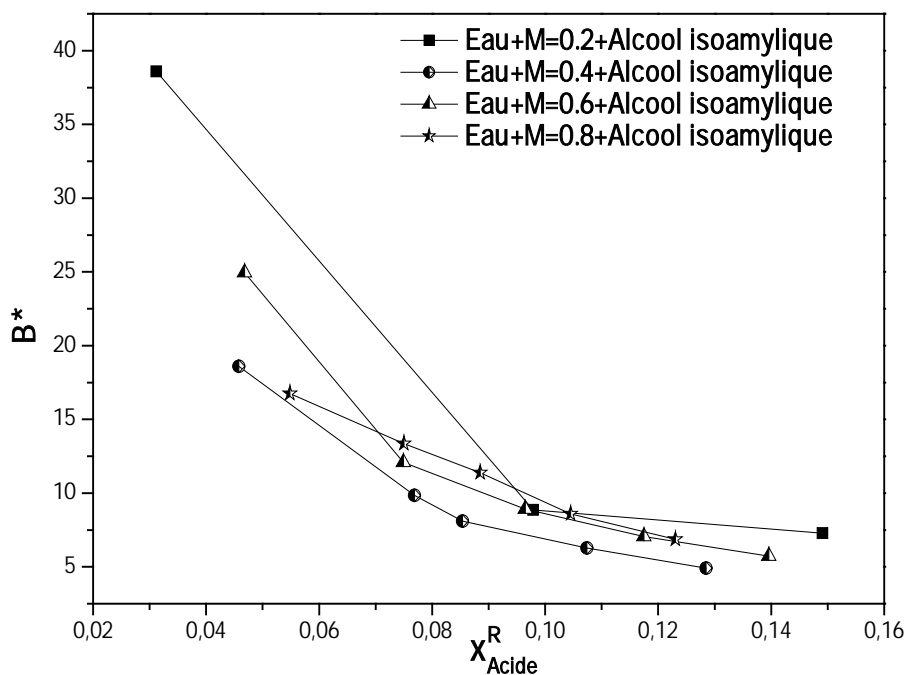


Figure IV. 17 : Courbe du facteur de séparation pour chaque système.

IV.2.2.1 La Sélectivité

La figure suivante représente la sélectivité des deux acides par rapport à l'eau pour différentes compositions de mélange d'acide acétique et lactique

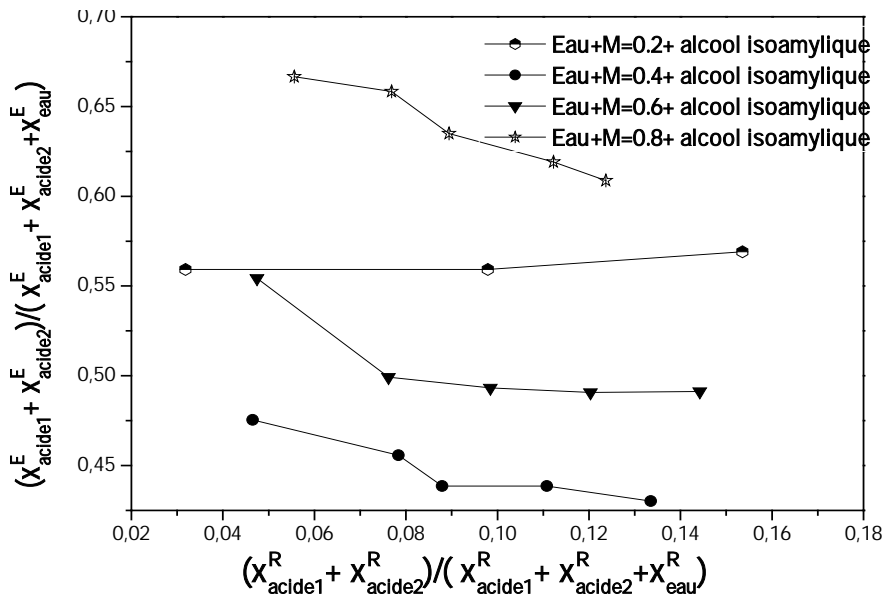


Figure IV. 18 : Sélectivité de chaque système quaternaire.

Le système (eau + M = 0.8 + alcool isoamylique) présente une grande valeur de la sélectivité, ce qui s'explique par une grande quantité d'acide acétique dans le mélange (acide acétique - acide lactique); c'est-à-dire la sélectivité est meilleure pour l'acide acétique dans l'eau.

IV.2.3 Fiabilité des données expérimentales

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

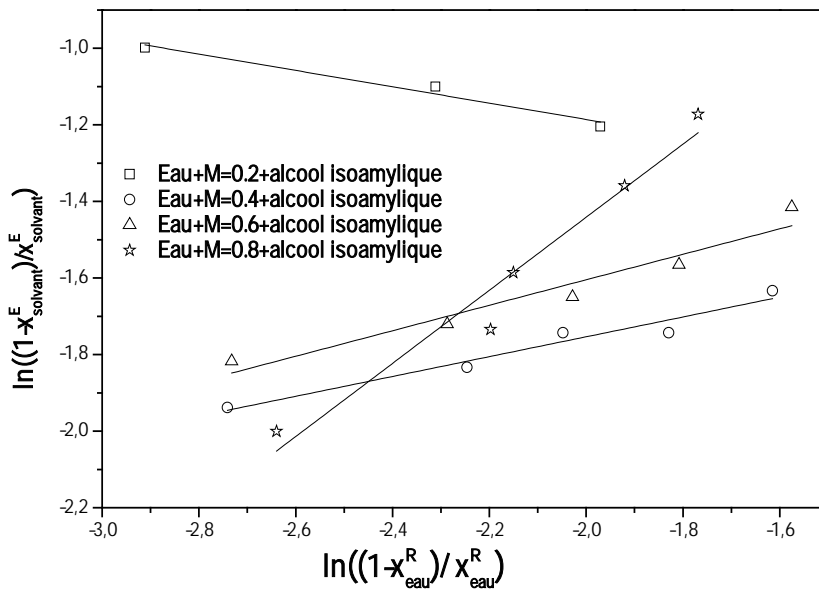


Figure IV. 19 : Corrélation d'Othmer-Tobias.

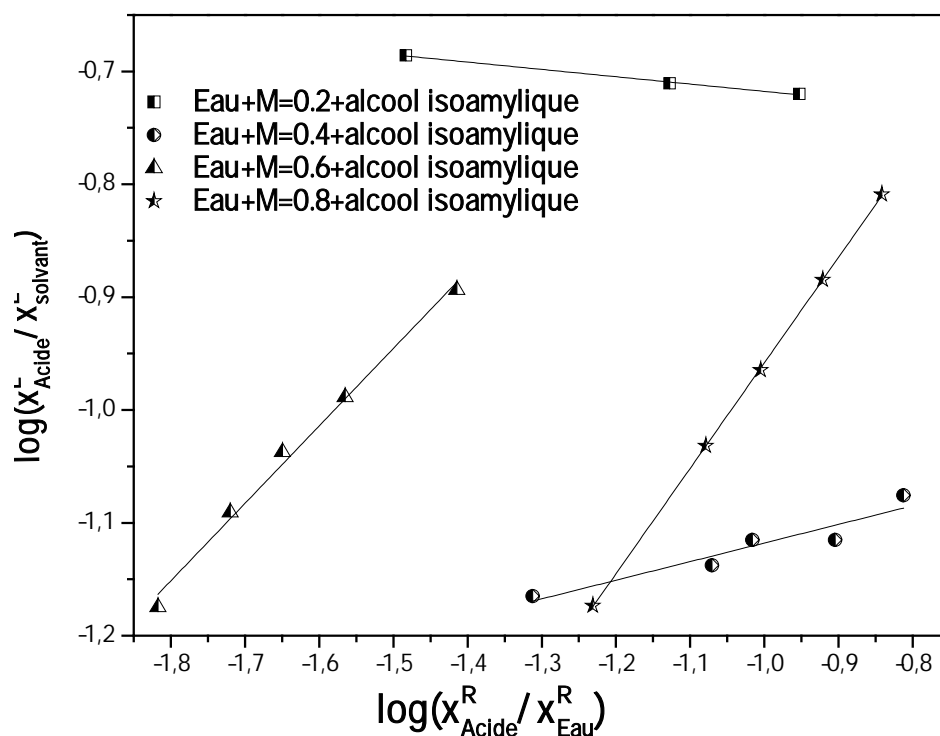


Figure IV. 20 : Corrélation de Hand.

Les constantes des deux corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) sont présentées dans le tableau IV.14

Tableau IV. 14 : Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système.

Corrélation	Othmer-Tobias	Hand
Système		
Eau + M = 0.2 + alcool isoamylique	M = -0.2136 N = -1.6131 $R^2 = 0.9466$	M = -0.064 N = -0.782 $R^2 = 0.9927$
Eau + M = 0.4 + alcool isoamylique	M = 0.2591 N = -1.2353 $R^2 = 0.93873$	M = 0.1649 N = -0.9529 $R^2 = 0.8731$
Eau + M = 0.6 + alcool isoamylique	M = 0.6384 N = -0.3729 $R^2 = 0.9883$	M = 0.6866 N = 0.0845 $R^2 = 0.9901$
Eau + M = 0.8 + alcool isoamylique	M = 0.954 N = 0.468 $R^2 = 0.9484$	M = 0.9349 N = -0.023 $R^2 = 0.9999$

IV.3 Modélisation des équilibres liquide-liquide et calcul des paramètres d'interaction

Dans ce travail, les données de l'équilibre d'extraction liquide-liquide du système ternaire : (eau + acide acétique + MIBK), (eau + acide lactique + MIBK), (eau + acide acétique + Dichlorométhane) sont obtenues à partir d'observations expérimentales. Les résultats expérimentaux seront analysés et utilisés pour la détermination des paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques tels que : UNIQUAC, NRTL.

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

Tableau IV.15 : Paramètres structuraux pour les constituants purs pour le modèle UNIQUAC [56-57]

Components	R	q
Eau	0.9200	1.4000
Acide acetique	2.2023	2.0720
Acide lactique	5.27432	4.47617
Dichloromethane	2.2564	1.9880
methyl isobutyl ketone (MIBK)	4.45959	3.9519

IV.4.1 Calcul des équilibres de phases liquide-liquide

Le problème de l'équilibre de phase implique à la séparation des constituants N_C de fractions molaires de la charge z en deux phases I et II à une température T et à la pression P . Les fractions molaires des constituants dans les deux phases sont x_i^I et x_i^{II} respectivement.

A l'équilibre, les activités des deux phases sont égaux et les fractions molaires x_i^I et x_i^{II} sont calculées par le système d'équations décrit comme suit :

$$x_i^I \beta + x_i^{II} (1 - \beta) - z_i = 0 \quad i=1 \text{ à } N_C \quad (\text{IV.3})$$

$$x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II} = 0 \quad i=1 \text{ à } N_C \quad (\text{IV.4})$$

$$1 - \sum_i x_i^I \quad i=1 \text{ à } N_C \quad (\text{IV.5})$$

où β est la proportion de la charge allant vers la phase I et z est la fraction molaire du constituant i dans la charge. γ_i est le coefficient d'activité calculé par le modèle UNIQUAC ou NRTL.

Dans ce travail, la méthode d'homotopie est utilisée pour résoudre ce système des équations non linéaires [58]

IV.4.2 Méthode d'homotopie

Les méthodes de continuation et homotopie permettent de résoudre des problèmes dépendant d'un ou plusieurs paramètres. Une utilisation fréquente consiste à introduire un paramètre artificiel déformant le problème de départ en un nouveau plus simple, puis de résoudre une série de problèmes, pas à pas, jusqu'à revenir au problème de départ. Le paramètre homotopie et la nature de la déformation sont choisis dans la pratique de manière heuristique, en relation avec les contraintes du problème et les paramètres physiques le régissant. Ce choix est guidé d'une part par le problème plus simple à résoudre mais aussi par le chemin lui-même, menant au problème de départ, que l'on souhaite suffisamment régulier et convergent. Une autre possibilité est de vouloir connaître l'évolution des solutions en fonction de paramètres physiques déjà présents dans la description du problème. Dans chacun des cas, on notera le paramètre homotopie λ , que l'on peut considérer dans $[0; 1]$. On parlera de continuation dès lors que λ est monotone. L'approche homotopie est plus générale puisque λ peut varier arbitrairement. Dans ce manuscrit, nous nous intéressons à l'approche d'homotopie, dans le cadre du calcul des équilibres liquide - liquide.

La méthode d'homotopie-continuation combinée avec l'algorithme de Michelsen [59] a été développée pour le calcul d'équilibres entre les phases (liquide - vapeur) des systèmes réactifs et non réactifs [60] en vérifiant la stabilité d'une phase après avoir déterminé l'avancement de réaction à l'équilibre chimique. Si le système est instable, une phase est ajoutée, la stabilité vérifiée etc... . Un minimum local de l'énergie libre de Gibbs est ainsi calculé pour un système dont le nombre de phases est supposé connu.

Pour un système des équations non linéaire de forme générale :

$$f(x) = 0$$

Avec $f: R^n \rightarrow R^n$ est une fonction continue et $x \in R^n$ est le vecteur de variables.

Le système des équations non linéaire est cependant transformé sous une forme lagrangienne afin d'être résolu par une méthode d'homotopie continuation permettant de trouver toutes les racines du système (parmi lesquelles existe celle représentant le mélange physique) : la

fonction d'homotopie H assure une transition douce entre une approximation quasi-linéaire de la solution G et la solution réelle F , la non-linéarité étant introduite progressivement à l'aide du paramètre d'homotopie λ , variant de 0 à 1 entre le début et la fin de la résolution.

$$H(x, \lambda) = \lambda F(x) + (1 - \lambda)G(x) \quad (\text{IV.6})$$

Où la fonction G peut prendre différentes formes dont les plus courantes prennent sont :

- Méthode d'homotopie de Newton.

$$G(x) = (F(x) - F(x_0)) \quad (\text{IV.7})$$

- Méthode d'homotopie du point fixe :

$$G(x) = (x - x_0) \quad (\text{IV.8})$$

- Méthode d'homotopie affine

$$G(x) = F'(x_0)(x - x_0)$$

(IV.9)

Où x_0 est le vecteur des valeurs initiales et $F'(x_0)$ la dérivée de la fonction F à x_0

La procédure de calcul proposée à la résolution du système écrit sous forme Lagrangienne par une méthode d'homotopie de Newton.

Une fonction d'homotopie de Newton est de forme :

$$H(x, \lambda) = F(x) - (1 - \lambda) F(x_0)$$

(IV.10)

La méthode homotopique-continuation n'est pas seulement pratique mais aussi bien efficace. [61]

IV.4.3 Estimation des paramètres d'interaction binaire

Le calcul des paramètres d'interaction binaire est modélisé selon la procédure classique qui consiste à minimiser une fonction objective exprimée sous la forme suivante [62]:

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

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

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

IV.4.4 Test du modèle - Prédiction des équilibres ternaires

La qualité de prédiction est habituellement mesurée par la déviation moyenne ou déviation de l'erreur quadratique moyenne (*Root Mean Square deviation*)(*RMSD*) qui définit comme suit :

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

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

IV.4.5 Méthode d'optimisation - Algorithme Génétique

La résolution d'un problème d'optimisation consiste à explorer un espace de recherche afin de maximiser (ou minimiser) une fonction donnée. Les complexités (en taille ou en structure) relatives à l'espace de recherche et à la fonction à maximiser conduisent à utiliser des méthodes de résolutions radicalement différentes. En première approximation, on peut dire qu'une méthode déterministe est adaptée à un espace de recherche petit et complexe et qu'un espace de recherche grand nécessite plutôt une méthode de recherche stochastique comme l'Algorithme génétique. [63]

Les Algorithmes Génétiques, initiés dans les années 1970 par John Holland [64], sont des algorithmes d'optimisation s'appuyant sur des techniques dérivées de la génétique et des mécanismes d'évolution de la nature : croisement, mutation, sélection. [64]

Les Algorithmes Génétiques fournissent des solutions aux problèmes n'ayant pas de solutions calculables en temps raisonnable de façon analytique ou algorithmique.

Selon cette méthode, des milliers de solutions (génotypes) plus ou moins bonnes sont créés au hasard puis sont soumises à un procédé d'évaluation de la pertinence de la solution mimant l'évolution des espèces : les plus "adaptés", c'est-à-dire les solutions au problème qui sont les plus optimales survivent davantage que celles qui le sont moins et la population évolue par générations successives en croisant les meilleures solutions entre elles et en les faisant muter, puis en relançant ce procédé un certain nombre de fois afin d'essayer de tendre vers la solution optimale. [64]

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

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

IV.4.6 Résultats de modélisation

Le tableau IV.16 présente les données d'équilibre qui sont obtenus expérimentalement et de celles obtenus par l'étude prédictive qui est basée sur la détermination des paramètres d'interaction des systèmes :

- Eau (1) - Acide Acétique (2)- Dichlorométhane(3)

- Eau(1) - Acide acétique(2)- MIBK(3)
- Eau(1) - Acide lactique(2)- MIBK (3)

Tableau IV.16 : Comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive

Eau- (Rafinat)						Solvant- (Extrait)					
x ₁		x ₂		x ₃		x ₁		x ₂		x ₃	
Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL
Eau(1) - Acide Lactique (2)- MIBK (3)											
0.93704	0.93707	0.03902	0.03901	0.02395	0.02393	0.00547	0.00544	0.01154	0.01153	0.98300	0.98301
0.77719	0.77753	0.18638	0.18617	0.03644	0.0363	0.00937	0.00917	0.01599	0.01599	0.97487	0.97483
0.71988	0.72013	0.23669	0.2367	0.04344	0.04317	0.01391	0.01392	0.02754	0.02753	0.95854	0.95847
0.70130	0.70129	0.25261	0.25266	0.04609	0.04605	0.02376	0.02381	0.05241	0.05241	0.92379	0.92377
0.66842	0.66848	0.27928	0.27926	0.05230	0.05226	0.03873	0.03874	0.09948	0.09948	0.86181	0.86176
0.61552	0.61551	0.32622	0.32624	0.05826	0.05825	0.04145	0.04147	0.12169	0.12169	0.83684	0.83684
0.59457	0.59433	0.34488	0.34511	0.06444	0.06444	0.04813	0.04825	0.17579	0.17586	0.77571	0.77587
Eau(1) - Acide Acétique(2) – MIBK(3)											
0.95865	0.93707	0.02729	0.03901	0.01406	0.02393	0.02092	0.00544	0.0319	0.01153	0.94692	0.98301
0.87558	0.77753	0.08972	0.18617	0.03470	0.0363	0.05702	0.00917	0.09066	0.01599	0.85256	0.97483
0.83246	0.72013	0.12322	0.23670	0.04432	0.04317	0.07466	0.01392	0.11991	0.02753	0.80542	0.95847
0.78959	0.70129	0.15620	0.25266	0.05420	0.04605	0.09123	0.02381	0.14842	0.05241	0.76061	0.92377
0.75360	0.66848	0.18437	0.27926	0.06204	0.05226	0.10887	0.03874	0.17763	0.09948	0.71345	0.86176
0.68711	0.61551	0.23490	0.32624	0.07799	0.05825	0.12271	0.04147	0.20072	0.12169	0.67652	0.83684
0.61802	0.59433	0.29072	0.34511	0.09125	0.06444	0.13339	0.04825	0.21935	0.17586	0.64714	0.77587
Eau (1) – Acide Acétique (2)- Dichlorométhane(3)											
0.71981	0.7199	0.2366	0.23666	0.04359	0.04344	0.01379	0.01392	0.02727	0.02751	0.95863	0.95848
0.70124	0.70125	0.25267	0.25265	0.04609	0.0461	0.02381	0.0238	0.05243	0.0524	0.92379	0.92378
0.66835	0.66835	0.27915	0.27937	0.05251	0.05229	0.03863	0.03872	0.09923	0.09954	0.86183	0.86193
0.65579	0.61509	0.32355	0.32671	0.02065	0.0582	0.04766	0.04147	0.14156	0.12192	0.81382	0.83745
0.59427	0.59431	0.34509	0.34509	0.06453	0.06447	0.04822	0.04822	0.17584	0.17586	0.7759	0.77589

Les valeurs de RMSD et les paramètres d'interaction optimales pour les modèles UNIQUAC et NRTL sont résumées dans les tableaux IV.17 et IV.18:

Tableau IV.17 : Les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes référés (UNIQUAC)

i-j	Δu_{ij}	Δu_{ji}	RMSD
Eau(1) - Acide Lactique (2)– MIBK (3)			
1-2	1436.95	-1182.796	
1-3	-1433.04	-1495.601	4.654.10 ⁻²
2-3	2570.381	856.7449	
Eau(1) - Acide Acétique(2) – MIBK(3)			
1-2	654.0567	-274.604	
1-3	-309.7263	434.0567	1.223.10 ⁻⁴
2-3	500.9384	145.3568	
Eau (1) – Acide Acétique (2)- Dichlorométhane(3)			
1-2	470.6745	-216.4809	
1-3	-293.4604	991.251	2.884.10 ⁻²
2-3	970.6745	450.6745	

Tableau IV.18 Les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes référés (NRTL ($\alpha = 0.2$))

i-j	Δg_{ij}	Δg_{ji}	RMSD
Eau(1) - Acide Lactique (2)– MIBK (3)			
1-2	-1433.04	-1182.796	
1-3	-1433.04	-1495.601	4.657.10 ⁻²
2-3	2570.381	856.7449	
Eau(1) - Acide Acétique(2) – MIBK(3)			
1-2	623.9883	-238.045	
1-3	802.9326	-238.6706	8.580.10 ⁻²
2-3	2521.114	805.4741	
Eau (1) – Acide Acétique (2)- Dichlorométhane(3)			
1-2	826.002	3504.39	
1-3	876.0508	-203.0645	2.24.10 ⁻²
2-3	3504.399	3494.33	

IV.5 Conclusion

Les données expérimentales des systèmes ternaires eau + acide acétique où acide lactique + solvant (dichlorométhane, méthyl-isobutyl- cétone, alcool isoamylique et éthyle acétate) a été étudié à la $T = 294,15$ K et à la pression atmosphérique. Les modèles UNIQUAC et NRTL ont

été utilisés pour corrélés les données expérimentales. Les paramètres d'interaction des modèles UNIQUAC et NRTL ont été déterminées en utilisant les données expérimentales liquide-liquide.

Le modèle NRTL donne une meilleure prédiction pour les systèmes ternaires (eau-acide acétique - dichlorométhane) et (eau -acide acétique- MIBK) que le modèle UNIQUAC par contre pour le système (eau -acide lactique - MIBK) le modèle UNIQUAC donne une faible valeur de RMSD.

La combinaison de la méthode d'homotopie et l'algorithme génétique peuvent être appliqués pour prédire l'équilibre liquide-liquide et les paramètres d'interactions binaires pour les autres systèmes liquide-liquide ainsi que des systèmes liquide-vapeur.

Chapitre **5**

Extraction liquide-liquide avec réaction chimique

CHAPITRE V

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE AVEC REACTION CHIMIQUE

Dans ce chapitre on présentera le modèle de transfert de matière, particulièrement pour le cas où plusieurs constituants sont mis en jeu en présence de plusieurs réactions chimiques complexes. Un grand nombre de théories de transfert de matière sont généralement utilisées pour l'élaboration d'un tel modèle. Cependant la loi de transfert de matière, la plus fréquemment utilisée pour ce genre est celle de Stefan-Maxwell.

La méthode inverse pour ce modèle est appliquée à l'estimation des paramètres d'interaction pour le système réactif.

Dans la littérature ouverte, les méthodes d'estimations pour ce problème sont souvent basées sur les modèles déterministes d'optimisation. Ces méthodes produisent des instabilités près d'un minimum local, exigeant inévitablement des informations sur les dérivés à chaque itération.

Les résultats obtenus démontrent que le procédé d'optimisation proposé est très commode pour estimer les paramètres d'interaction pour ces systèmes.

V.1. Les équations de Maxwell-Stefan (M-S)

Taylor *et* Krishna [65-66] se basent sur l'accroissement de la quantité de mouvement du aux collisions entre les espèces de mélange afin d'établir une expression des flux diffusifs. L'accroissement de quantité de mouvement du aux espèces avoisinantes correspond à la quantité de mouvement cédée par une autre espèce lors d'un choc.

Considérons deux molécules respectivement de l'espèce 1 et de l'espèce 2 évoluant à une vitesse u_1 , respectivement u_2 . Les quantités de mouvement de ces molécules sont respectivement $m_1 \cdot u_1$ et $m_2 \cdot u_2$, où m_1 et m_2 sont les masses respectivement des molécules 1 et 2.

Lors d'une collision entre ces deux molécules, la quantité de mouvement totale se conserve, ce qui implique, si l'on désigne par u_1' et u_2' les vitesses après le choc :

$$m_1 \cdot (u_1 - u_1') + m_2 \cdot (u_2 - u_2') = 0 \quad (\text{V.1})$$

On peut en déduire que la quantité $q_{1 \rightarrow 2}$ de mouvement transférée lors d'un choc entre une molécule de type 1 et une autre de type 2 est égale à la différence entre la quantité de mouvement de la molécule 1 avant le choc et la quantité de mouvement de la molécule 1 après le choc, soit :

$$q_{1 \rightarrow 2} = m_1 \cdot (u_1 - u_1') \quad (\text{V.2})$$

Les équations de la mécanique classique permettent toujours d'établir ce genre de relation. Afin de calculer les vitesses u_1' et u_2' , une autre équation, relative à la conservation d'énergie, est requise. Dans le cadre du développement des relations constitutives de Maxwell-Stefan, on considère que les chocs sont élastiques (les molécules sont assimilées à des sphères solides) et donc qu'il y a conservation de l'énergie cinétique, ce qui revient à écrire :

$$m_1 \cdot (u_1'^2 - u_1^2) + m_2 \cdot (u_2'^2 - u_2^2) = 0 \quad (\text{V.3})$$

En recombinaison des équations V.1 et V.3, on fait apparaître les vitesses des molécules après collision, soit :

$$u_1' = \frac{m_1 \cdot u_1 + m_2 \cdot u_2}{m_1 + m_2} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot (u_2 - u_1) \quad (\text{V.4})$$

$$u_2' = \frac{m_1 \cdot u_1 + m_2 \cdot u_2}{m_1 + m_2} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot (u_1 - u_2) \quad (\text{V.5})$$

On en déduit la quantité $q_{1 \rightarrow 2}$ de mouvement transférée lors d'un choc entre une molécule de type 1 et une autre de type 2 :

$$q_{1 \rightarrow 2} = \frac{2 \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot (u_1 - u_2)}{m_1 + m_2} \quad (\text{V.6})$$

Ce résultat indique que la variation totale de quantité de mouvement des molécules de type 1 dépend uniquement des collisions de ces molécules avec celles de type 2 et surtout que cette variation est proportionnelle à la vitesse relative d'une molécule de type 1 par rapport à une molécule de type 2, soit $u_1 - u_2$.

L'établissement de la relation de Maxwell-Stefan résulte de l'application de la seconde loi de Newton, plus connue sous le nom de Relation Fondamentale de la Dynamique (RFD), à savoir que la somme des forces F appliquées à un système est égale à la dérivée par rapport au temps de la quantité de mouvement q de ce même système, autrement dit :

$$\sum F = \frac{dq}{dt} \quad (\text{V.7})$$

Considérons un volume élémentaire de mélange gazeux (Fig. V.1) comprenant des molécules 1 et 2, dont la composition est définie par leurs fractions molaires x_1 et x_2 . Le système est considéré comme étant à température et pression totale constantes. De plus, le mélange étant composé de gaz parfaits, les espèces en présence sont soumises uniquement aux forces de pression.

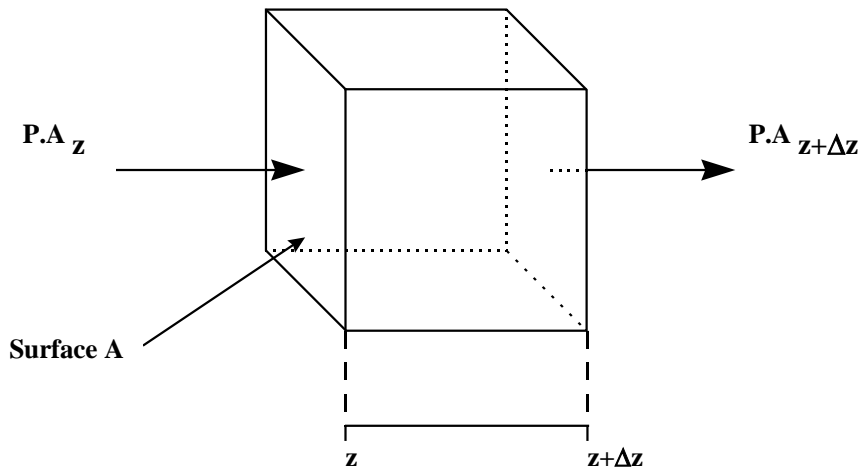


Figure V.1 : Bilan des forces sur un volume élémentaire dans la direction z

Par bilan, on peut donc déduire la résultante $F_{i|z}$ des forces agissant sur les molécules par unité de volume $A \cdot \Delta z$, selon la direction z , en introduisant la notion de pression partielle P_i . Ainsi :

$$F_{i|z} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\frac{P_{i|z} - P_{i|z+\Delta z}}{\Delta z} \right] = -\frac{dP_i}{dz} \quad (\text{V.8})$$

Si l'on ajoute les contributions relatives aux deux autres dimensions, on en déduit que la résultante F_i s'exerçant sur l'espèce i est donnée par :

$$F_i = -\nabla P_i \quad (\text{V.9})$$

Ce terme constitue la partie gauche de la RFD. L'évaluation du terme de droite n'est que difficilement accessible. Néanmoins, on peut supposer que celui-ci résulte du produit de la quantité de mouvement moyenne échangée lors d'une collision (proportionnelle à $u_1 - u_2$, voir Eq. 3.6), par le nombre de collisions par unité de temps dans le volume élémentaire. La fréquence des collisions entre les molécules de différents types dépend du nombre de molécules

présentes par unité de volume. Clairement, plus il y a de molécules de chaque type, plus il y a de collisions entre elles (Théorie Cinétique des gaz). On peut donc légitimement admettre que le nombre de chocs par unité de temps est proportionnel au produit des fractions molaires $x_1 \cdot x_2$. La relation fondamentale de la dynamique peut se ramener aux expressions suivantes en introduisant une constante de proportionnalité, indépendante de la composition, pour chacune des espèces :

$$-\nabla P_1 = f_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (u_1 - u_2) \quad (\text{V.10})$$

$$-\nabla P_2 = f_{21} \cdot x_2 \cdot x_1 \cdot (u_2 - u_1) \quad (\text{V.11})$$

Les facteurs de proportionnalité f_{ij} sont analogues à des facteurs de friction entre les molécules 1 et 2. Si on introduit $D_{i,j} = P/f_{i,j}$, il vient :

$$d_1 = \frac{\nabla P_1}{P} = -\frac{x_1 \cdot x_2 \cdot (u_1 - u_2)}{D_{1,2}} \quad (\text{V.12})$$

$$d_2 = \frac{\nabla P_2}{P} = -\frac{x_2 \cdot x_1 \cdot (u_2 - u_1)}{D_{2,1}} \quad (\text{V.13})$$

où d_i peut être défini comme étant la différence de potentiel pour la diffusion de l'espèce i dans un mélange binaire de gaz idéaux à température et pression constantes. Cette expression représente la formulation de Maxwell-Stefan pour la diffusion de l'espèce i . Le terme $D_{i,j}$ désigne la diffusivité de Maxwell-Stefan dans ce mélange.

Enfin, les gaz étant parfaits $\nabla P_i = P \cdot \nabla x_i$, et donc $d_i = \nabla x_i$. Puisque $\nabla x_1 + \nabla x_2 = 0$, il en résulte que $D_{1,2} = D_{2,1}$.

V.1.1 Equations de Maxwell-Stefan pour les systèmes à plusieurs constituants

Considérons maintenant un mélange multi constituant, la force motrice d'une espèce provoquant son mouvement diffusif à travers des espèces avoisinantes dépend de sa différence de vitesse avec toutes les molécules voisines ainsi que de leur composition. Or, dans un mélange multi constituant,

L'accroissement total de la quantité de mouvement de l'espèce i est la somme des accroissements de la quantité de mouvement des binaire $i-j$ de mélange. L'expression du potentiel d'échange résulte de la généralisation des équations précédentes, ainsi :

$$d_i = - \sum_{m=1}^{N_c} \frac{x_i \cdot x_m \cdot (u_i - u_m)}{D_{i,m}} \quad (\text{V.14})$$

Etant donné que pour tout constituant i le flux de transfert entre phases peut être défini par :

$$N_i = a \cdot c_t \cdot u_i \quad (\text{V.15})$$

où a représente l'aire interfaciale et c_t la concentration molaire totale, Les diffusivités utilisées par la relation de Maxwell-Stefan sont les coefficients de diffusion binaire. La relation V.14 peut s'écrire en termes de flux de transfert :

$$d_i = \sum_{m=1}^{N_c} \frac{x_i \cdot N_m - x_m \cdot N_i}{a \cdot c_t \cdot D_{i,m}} \quad (\text{V.16})$$

où encore en termes de flux diffusionnels :

$$d_i = \sum_{m=1}^{N_c} \frac{x_i \cdot J_m - x_m \cdot J_i}{a \cdot c_t \cdot D_{i,m}} \quad (\text{V.17})$$

Seulement N_c-1 équations sont indépendantes, puisque l'on a toujours $\sum_i \nabla x_i = 0$.

La thermodynamique des processus irréversibles permet d'établir que la force par unité de volume agissant sur une espèce i se réduit à $c_t \cdot R \cdot T \cdot d_i$ où d_i désigne un potentiel d'échange généralisé. Dans le cas de fluides non-idéaux, pour des conditions de température et de pression constantes, et en l'absence de l'action de forces extérieures (accélération, champ électro-magnétique, etc.), d_i est défini à partir des gradients de potentiel chimique, apte à quantifier un déséquilibre du milieu. Il en résulte l'expression suivante :

$$d_i = \frac{x_i}{R \cdot T} \cdot \nabla \mu_{i|T,P} \quad (\text{V.18})$$

La relation de Gibbs-Duhem implique $\sum_i d_i = 0$: ainsi, seuls $N_c - 1$ potentiels sont indépendants.

Dans le cas de mélanges de liquides non idéaux, on peut exprimer simplement les gradients de potentiels chimiques en fonction des fractions molaires, ainsi :

$$d_i = \sum_{m=1}^{N_c-1} [\Gamma_{i,m} \cdot \nabla x_m] \quad (\text{V.19})$$

Où $\Gamma_{i,m}$ étant un facteur de correction thermodynamique tenant compte de la non-idéalité de la solution. Il est défini par :

$$\Gamma_{i,m} = \delta_{i,m} + x_i \cdot \left. \frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i)]}{\partial x_m} \right|_{T,P,\Sigma} \quad (\text{V.20})$$

où $\delta_{i,m}$ désigne le symbole de Kronecker. Le symbole Σ , quant à lui, indique que la dérivée de $\text{Ln}(\gamma_i)$ par rapport à x_m est calculée sous la contrainte $\sum_i x_i = 1$. Plus clairement :

$$\left. \frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i)]}{\partial x_m} \right|_{T,P,\Sigma} = \left. \frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i)]}{\partial x_m} \right|_{T,P,x_k; k \neq m; k=1, \dots, N_C-1} \quad (\text{V.21})$$

Donc les potentiels chimiques peuvent être exprimés :

$$d_i = \sum_{m=1}^{N_C-1} [\Gamma_{i,m} \cdot \nabla x_m] = \sum_{m=1}^{N_C} \frac{x_i \cdot J_m - x_m \cdot J_i}{a \cdot c_t \cdot D_{i,m}} = \sum_{m=1}^{N_C} \frac{x_i \cdot N_m - x_m \cdot N_i}{a \cdot c_t \cdot D_{i,m}} \quad (\text{V.22})$$

La structure des équations de Maxwell-Stefan appliquées au modèle du double-film s'adapte particulièrement bien à une formulation matricielle :

$$[\Gamma] \cdot (\nabla x) = -\frac{1}{a \cdot c_t} \cdot [B] \cdot (J) \quad (\text{V.23})$$

où les éléments de la matrice $[B]$ sont définis par :

$$B_{i,i} = \frac{x_i}{D_{i,N_C}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{N_C} \frac{x_l}{D_{i,l}} \quad (\text{V.24})$$

$$B_{i,m} = -x_i \cdot \left(\frac{1}{D_{i,m}} - \frac{1}{D_{i,N_C}} \right) \quad (\text{V.25})$$

Il est utile de rappeler ici que ces termes ne sont définis que pour les $N_C - 1$ premiers constituants, l'influence du dernier étant pris en compte dans les coefficients de la matrice $[B]$. On peut donc établir une relation directe entre les flux diffusionnels et les gradients de concentration :

$$(J) = -a \cdot c_t \cdot [B]^{-1} \cdot [\Gamma] \cdot (\nabla x) \quad (\text{V.26})$$

V.1.2 Les systèmes électrolytes

Dans le cas des solutions électrolytiques, les forces électriques dues à l'existence des ions influent également la diffusion des espèces. Ainsi, la force motrice généralisée de diffusion pour des systèmes électrolytiques, comprend à la fois les forces électriques et la force due au gradient du potentiel chimique.

Newman (1991) cite la production de l'entropie due à la diffusion des espèces dans une solution chargée. La thermodynamique irréversible impose la production de l'entropie du système. Le taux de production de l'entropie peut être caractérisé à l'aide de la deuxième loi de la thermodynamique, en fonction de l'ensemble des forces motrices de diffusion. L'équation de Nernst-Planck (l'écriture du flux molaire total à dilution infinie) permet de relier le flux molaire

au gradient de potentiel électrique [67]. Cette équation est le cas limite des équations généralisées de Maxwell-Stefan

$$N_i = -D_{in}^{\circ} \nabla c_i - c_i z_i D_{in}^{\circ} \frac{F}{RT} \nabla \phi + c_i u_n \quad (\text{V.27})$$

Le premier terme à droite de l'égalité représente la diffusion des espèces moléculaires ou ioniques sous l'effet du gradient de concentration. Le deuxième terme représente la migration des espèces ioniques uniquement due au gradient de potentiel électrique qui peut exister même s'il n'y a pas un courant appliqué car la différence des charges électrique entre les ions induit un potentiel électrostatique.

Le dernier terme de l'égalité de l'équation (V.27) représente la convection créée par la vitesse des espèces présentes.

Dans un système électrolyte la condition d'électroneutralité est exprimée comme suit :

$$\sum z_i \nabla c_i = 0 \quad (\text{V.28})$$

On remarque d'après l'équation de Nernst-Planck, que la non idéalité du système n'est pas considérée. En utilisant les équations de Maxwell-Stefan, il faut avoir l'expression de la force motrice qui tient compte de l'effet du gradient de concentration et celui du potentiel électrostatique selon la relation suivante :

$$d_i = \nabla x_i + x_i z_i \frac{F}{RT} \nabla \phi \quad (\text{V.29})$$

Les équations de Maxwell-Stefan pour un système électrostatique peuvent se mettre alors sous la forme suivante :

$$\nabla x_i + x_i z_i \frac{F}{RT} \nabla \phi = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{c_i D_{ij}} \quad (\text{V.30})$$

Dans les équations (V.29) la non idéalité peut être considérée dans le terme de gauche de l'équation qui représente la force motrice du système. La condition d'électroneutralité requise pour un système contenant des espèces ioniques, implique que seuls (n-2) gradients de concentration sont indépendants.

Dans ce travail, les équations de Nernst-Planck ou bien celles de Maxwell-Stefan sont couplées avec les équations de continuité, permettant ainsi de résoudre le problème de transfert de matière en utilisant la théorie du double film.

V.2 Coefficient de diffusion pour les systèmes à plusieurs constituants

La résolution des équations de Maxwell-Stefan nécessite la connaissance des coefficients de transfert dont on a vu qu'ils étaient fonction, entre autres, des coefficients de diffusion binaire. Dans le cas des liquides concentrés, toutes les corrélations que l'on a pu trouver font intervenir les coefficients de diffusion à dilution infinie. Globalement, d'après ce que nous avons pu relever sur l'évaluation des coefficients de diffusion mutuelle, les corrélations disponibles, pour un mélange binaire, ont toujours la forme suivante :

$$D_{1,2} = D^\infty \cdot \Gamma_{1,2}^{p-1} \quad (\text{V.31})$$

où D^∞ est une fonction des coefficients de diffusion à dilution infinie et p un exposant pouvant varier entre 0 et 1 selon le type de mélange considéré. Pour $p = 1$, on peut citer l'expression de Caldwell et Babb [68] :

$$D_{1,2} = D^\infty = x_2 \cdot D_{1,2}^\infty + x_1 \cdot D_{2,1}^\infty \quad (\text{V.32})$$

ou encore celle de Vignes [69] :

$$D_{1,2} = D^\infty = \left[(D_{1,2}^\infty)^{x_2} \cdot (D_{2,1}^\infty)^{x_1} \right] \quad (\text{V.33})$$

Cette dernière est habituellement recommandée pour l'évaluation des coefficients de diffusion binaire. Néanmoins, d'autres méthodes peuvent s'avérer plus efficaces.

Le paramètre p , qui tient compte de la non-idéalité, a été le sujet d'un grand nombre d'études.

L'ensemble de ces corrélations concerne uniquement l'évaluation des diffusions dans un mélange binaire. Or, rien ne garantit a priori l'égalité du coefficient de diffusion binaire d'une paire i - j estimé par une expression telle que celle de Vignes [66] avec celui de cette même paire dans un mélange multi-constituant.

C'est sur la base de résultats expérimentaux que quelques méthodes de prédiction des diffusions de Maxwell-Stefan dans des systèmes multi-constituants ont été développées. Celles-ci résultent de la généralisation à N_C constituants des techniques présentées ci-dessus. L'équation de Vignes, par exemple, est généralisée par Wesselingh et Krishna (1990) [70] sous la forme suivante :

$$D_{i,j} = \prod_{k=1}^{N_C} (D_{i,j,x_k \rightarrow 1})^{x_k} = (D_{i,j}^\infty)^{x_j} \cdot (D_{j,i}^\infty)^{x_i} \cdot \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i \\ k \neq j}}^{N_C} (D_{i,j,x_k \rightarrow 1})^{x_k} \quad (\text{V.35})$$

où $D_{i,j,x_k \rightarrow 1}$ représente la valeur limite du coefficient de diffusion de Maxwell-Stefan du couple i - j quand le constituant k devient majoritaire. La validité d'une telle corrélation reste encore à prouver, d'autant plus que d'un auteur à l'autre, on dispose d'expressions différentes quant aux valeurs de $D_{i,j,x_k \rightarrow 1}$ (Kojimann et Taylor, 1991) [71].

Finalement, la connaissance des diffusivités dans les systèmes liquides reste très limitée. Les données expérimentales sur ces paramètres font encore cruellement défaut. Néanmoins, on peut espérer que l'avènement de la simulation moléculaire produira des résultats intéressants dans ce domaine.

V.3. Equation de continuité

L'équation de continuité exprime la conservation de la matière à travers les deux films, sur un élément de volume, le bilan de matière s'écrit pour les deux films, comme suit :

- Pour le film de la phase aqueuse : en supposant, pour se limiter aux applications du sujet, qu'il n'y a pas de réactions chimiques dans le film de la phase aqueuse, l'équation de continuité s'écrit alors, comme suit :

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} = -\frac{\partial N_i}{\partial z} \quad (\text{V.36})$$

- Pour le film de la phase organique : dans la phase organique, les réactions chimiques ont lieu généralement dans le film et peuvent accélérer le phénomène de transfert de matière, selon le facteur d'accélération. L'équation de continuité est exprimée comme suit :

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} = -\frac{\partial N_i}{\partial z} + R_i(z,t) \quad (\text{V.37})$$

Dans ce modèle, la théorie du double film est utilisée, par contre l'équation de continuité (V.37) sera couplée aux équations de Maxwell-Stefan (V.30) au lieu de celles de Nernst-Planck. Puisque l'on travaille en phase liquide il y a lieu de considérer les équations de Maxwell-Stefan en fonction de la concentration.

V.4 Modélisation du processus d'extraction liquide-liquide

V.4.1 Généralité thermodynamiques

Les Systèmes électrolytiques représentent une part importante dans les industries chimiques, sont présentes dans de nombreux procédés chimiques tel que: les systèmes biochimiques, les processus de précipitation et de cristallisation, dessalement de l'eau de mer, les procédés de lutte contre la pollution de l'eau, de l'hydrométallurgie, etc [43,72].

La thermodynamique des solutions d'électrolytes sont utilisés dans les industries de la protection de l'environnement et le calcul des équilibres liquide-liquide dans les systèmes aqueux à deux phases [43]. Ainsi, la représentation précise des propriétés thermodynamiques de solutions d'électrolytes est essentielle dans la conception de plusieurs procédés industriels.

La modélisation thermodynamique des solutions d'électrolyte a été durant les dernières années un domaine de recherche important.

Le Calcul des coefficients d'activité des sels, des bases et des acides dans les solutions aqueuses et non aqueuses sont basées sur les fonctions d'énergie de Gibbs qui sont généralement obtenus à partir des modèles de composition locale [43]. Ces types de modèles sont basés sur deux contributions: une résultante des interactions électrostatiques à longue distance, et les interactions à courte distance. La contribution à longue distance de coefficient d'activité est basée sur le modèle de Debye- Hückel ou le modèle Pitzer - Debye- Hückel [72,73]. Pour les forces à courte distance, les modèles les plus utilisés sont les modèles NRTL, Wilson, UNIQUAC, UNIFAC, etc [74-77].

Si on considère une phase liquide contenant n moles de solvant n ($n=1, \dots, N_{\text{sol}}$ où N_{sol} est le nombre des composants de solvant) et n_j moles d'ion j ($j=1, \dots, N_{\text{ion}}$ où N_{ion} est le nombre des espèces ioniques). On suppose une dissociation totale des électrolytes, les fractions molaires du solvant n , x_n et de l'ion j , x_j , sont définies par :

$$x_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad (\text{V.38})$$

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad (\text{V.39})$$

Avec $m = 1, \dots, n, \dots, N_{\text{sol}}$ et $i = 1, \dots, j, \dots, N_{\text{ion}}$ et $\sum_m + \sum_i$ sont les sommations sur tous les composants du solvant et sur toutes les espèces ioniques, respectivement.

Dans les solutions d'électrolytes, l'échelle de concentration utile est la molalité (moles de soluté/kg de solvant). La molalité d'un ion j est donné par :

$$m_j = \frac{n_j}{\sum_m n_m M_m} \quad (\text{V.40})$$

où M_m est la masse molaire du solvant n . La relation entre x_j et m_j est donnée par :

$$x_j = \frac{m_j}{\sum_i m_i + 1 / \sum_m x'_m M_m} \quad (\text{V.41})$$

Où x' est la fraction molaire du solvant n , libre de soluté (Salt free), qui est définie comme suit :

$$x'_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m} \quad (\text{V.42})$$

x_n et x'_n sont reliées par l'équation :

$$x_n = x'_n(1 - \sum_i x_i) \quad (\text{V.43})$$

Les conditions d'équilibre d'un système fermé ou ouvert découlent des équations fondamentales de la thermodynamique et plus particulièrement celle de l'énergie de Gibbs, G .

Pour un système ouvert (plusieurs phases homogènes existent), l'équation fondamentale de Gibbs pour une phase α donnée à N constituant s'écrit:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_{i=1}^N \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (\text{V.44})$$

Où S et V sont l'entropie et le volume de la phase α respectivement.

μ_i : le potentiel chimique d'un composant i qui est défini par Gibbs :

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T,P,n_{k \neq i}} \quad (\text{V.45})$$

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

Le potentiel chimique est exprimé sous forme intégrée par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{V.46})$$

Où μ_i^0 et f_i^0 sont respectivement, le potentiel chimique et la fugacité à l'état standard, le rapport $\frac{f_i}{f_i^0}$ est appelé activité a_i du constituant i .

Dans le cas des solutions électrolytes, Les potentiels chimiques du solvant n est exprimé par la relation classique suivante :

$$\mu_n = G_n^0 + RT \ln a_n = G_n^0 + RT \ln(x_n \gamma_n) \quad (\text{V.47})$$

Où G_n^0 est la fonction standard de Gibbs du liquide pur à la température T et pression P du système, γ_n est le coefficient d'activité selon la convention symétrique $\gamma_n \rightarrow 1$ quand $x_n \rightarrow 1$.

Pour une espèce ionique, la convention non symétrique est adoptée, le potentiel chimique s'exprime comme suit :

$$\mu_j = G_j^* + RT \ln a_j^* = G_j^* + RT \ln(x_j \gamma_j^*) \quad (\text{V.48})$$

Où G_j^* est la fonction standard de Gibbs de l'ion j pour le même système, γ_j^* est souvent appelée le coefficient d'activité non-symétrique $\gamma_j^* \rightarrow 1$ quand $\sum_i x_i \rightarrow 1$.

L'équilibre du système ouvert implique que l'énergie de Gibbs totale, correspondant à la somme des énergies de Gibbs de chacune des phases existantes (système fermé), est également minimale, donc :

$$dG = \sum_{\alpha=1}^{\pi} dG^\alpha = 0 \quad (\text{V.49})$$

Où π : Nombre de phases

Cette équation conduit à l'égalité des potentiels chimiques du constituant i dans toutes les phases (à température et pression constantes):

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots = \mu_i^\pi \quad (\text{V.50})$$

Le système d'équation V.50 est équivalent à:

$$f_i^1 = f_i^2 = f_i^3 = \dots = f_i^\pi \quad (\text{V.51})$$

Pour deux liquides partiellement miscibles, 1 et 2, le critère de l'isofugacité (égalité des activités) pour le solvant n donne

$$\gamma_n^1 x_n^1 = \gamma_n^2 x_n^2 \quad (\text{V.52})$$

Cette relation est toujours valable pour les cas où il n'y a pas d'espèces ioniques parce que les potentiels standards dans chaque phase sont indépendants de la composition.

Pour le cas d'un ion j l'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase s'écrira :

$$G_j^{*1} + RT \ln(x_j^1 \gamma_j^{*1}) = G_j^{*2} + RT \ln(x_j^2 \gamma_j^{*2}) \quad (\text{V.53})$$

Donc

$$x_j^1 \gamma_j^{*1} \exp\left(\frac{G_j^{*1} - G_j^{*2}}{RT}\right) = x_j^2 \gamma_j^{*2} \quad (\text{V.54})$$

Puisque la fonction standard de Gibbs G_j^* est fonction de la composition du solvant, G_j^{*1} n'est pas égale à G_j^{*2} , et donc pour calculer la distribution de l'ion j entre les deux phases, il faut connaître comment varie G_j^* avec la composition du solvant. Ceci est la différence fondamentale avec les calculs de l'équilibre liquide-liquide des systèmes non électrolytes.

Cependant pour contourner ces difficultés et ainsi résoudre ce problème on utilise le fait que dans ce travail les systèmes considérés sont dilués et d'après [58], l'énergie libre de Gibbs exprimée sur la base des fractions molaires peut être prise comme indépendante de la composition de la phase solvant. Par conséquent le terme exponentiel de l'équation (V.54) peut être négligé pour aboutir au critère classique suivant :

$$\gamma_j^{*1} x_j^1 = \gamma_j^{*2} x_j^2 \quad (\text{V.55})$$

Dans le calcul des équilibres liquide liquide avec électrolytes, il existe la contrainte de la condition d'électronéutralité qui doit être satisfaite dans chaque phase.

$$\sum_i x_i^1 z_i = \sum_i x_i^2 z_i = 0 \quad i=1, \dots, j, \dots, N_{\text{ion}} \quad (\text{V.56})$$

Avec z_i étant le nombre de charge de l'ion i.

Dans ce travail, les coefficients d'activité pour les systèmes électrolytes sont calculés en utilisant le modèle UNIQUAC étendu décrit dans la section suivante.

V.4.2 Modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC, conçue à l'origine pour la prédiction des équilibres vapeur-liquide ou liquide-liquide pour les systèmes non-électrolytiques, a également montré certaines capacités avec son extension aux systèmes où des espèces ioniques sont présentes [78-79].

Selon le modèle UNIQUAC adapté aux systèmes électrolytiques, le coefficient d'activité étant la somme des trois contributions montrées ci dessus on aboutit à :

$$\ln\gamma_n = \ln\gamma_n^{DH} + \ln\gamma_n^C + \ln\gamma_n^R \quad (\text{V.57})$$

$$\ln\gamma_b^* = \ln\gamma_b^{*DH} + \ln\gamma_b^{*C} + \ln\gamma_b^{*R} \quad (\text{V.58})$$

Avec n et b dénote le solvant n et l'ion b respectivement.

$\ln\gamma_n^{DH}$, $\ln\gamma_n^C$ et $\ln\gamma_n^R$ sont les contributions de Debye-Huckel, combinatoires et résiduelles au coefficient d'activité d'un solvant n ou d'un ion b, respectivement.

- Le terme de Debye-Huckel :

$$\ln\gamma_n^{DH} = M_n \frac{2A}{b^3} \left(1 + bI^{1/2} - 1/(1 + bI^{1/2}) - 2\ln(1 + bI^{1/2}) \right) \quad (\text{V.59})$$

$$\ln\gamma_b^{*DH} = -z_b^2 A \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} \quad (\text{V.60})$$

M_n est la masse molaire du solvant n. I étant la force ionique définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 / \sum_m x_m M_m \quad (\text{V.61})$$

\sum_i est toujours la sommation sur toutes les espèces ioniques.

Du moment que l'état standard pour les ions est basé sur une dilution infinie dans l'eau pure, le paramètre A dans le terme de Debye-Huckel est calculé par [79] :

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A} \left[\frac{d}{2(\varepsilon_0 \varepsilon_T RT)} \right]^{0.5} \quad (\text{V.62})$$

Tel que : F : constante Faradays ($C \text{ mol}^{-1}$), N_A (mol^{-1}) : nombre d'Avogadro, ε_0 : permittivité du vide ($C^2 J^{-1} m^{-1}$), R : constante des gaz ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$), T : température en Kelvin, d : densité ($kg \text{ m}^{-3}$) et ε_T : la permittivité relative (constante diélectrique) de la solution, d et ε_T sont en fonction de la température. Dans le but de simplifier les calculs, A est représenté par un polynôme du second ordre dépendant de la température, comme suit:

$$A = 1.131 + 1.335 \cdot 10^{-3} t + 1.164 \cdot 10^{-5} t^2 \quad (\text{V.63})$$

t en °C, comme suggéré dans [78], on utilise $b = 1.5 \text{ (kg /mole)}^{0.5}$.

- Le terme combinatoire :

$$\ln\gamma_n^C = \ln \frac{\phi_n}{x_n} + 1 - \frac{\phi_n}{x_n} - \frac{1}{2} Z q_n \left(\ln \frac{\phi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\phi_n}{\theta_n} \right) \quad (\text{V.64})$$

$$\ln\gamma_b^{*C} = \ln \frac{\phi_b}{x_b} - \frac{\phi_b}{x_b} - \ln \frac{r_b}{r_w} + \frac{r_b}{r_w} - \frac{1}{2} Z q_b \left(\ln \frac{\phi_b}{\theta_b} - \frac{\phi_b}{\theta_b} - \ln \frac{r_b q_w}{r_w q_b} + \frac{r_b q_w}{r_w q_b} \right) \quad (\text{V.65})$$

Où w dénote l'eau, r_i et q_i sont respectivement des paramètres de volume et de surface de l'espèce i . Le nombre de coordination du réseau, $Z = 10$. ϕ_i et θ_i sont les fractions de volume et de surface de l'espèce i :

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_i x_i}$$

- Le terme résiduel

$$\ln \gamma_n^R = q_n \left(1 - \ln S_n - A_n - \frac{2}{T} B \right) \quad (\text{V.66})$$

$$\ln \gamma_b^{*R} = q_b \left(-\ln S_b - A_b + \frac{1}{T} (D_b + E_b - 2B) + \ln \Psi_{w,b}^{\infty,w} + \Psi_{b,w}^{\infty,w} \right) \quad (\text{V.67})$$

où

$$S_l = \sum_k \theta_k \Psi_{kl}$$

$$C_{kl} = \frac{\Psi_{kl}}{S_l}$$

$$A_k = \sum_l \theta_l C_{kl}$$

$$D_b = \sum_{i \neq b} \sum_m \theta_i^2 \theta_m \delta_{ib,m} (C_{im} + C_{mi})$$

$$E_b = \sum_m \theta_m f_{bm} (C_{bm} + C_{mb})$$

$$f_{bm} = \theta_b \sum_{i \neq b} \delta_{bi,m} \theta_i$$

$$B = \sum_i \theta_i E_i$$

$\delta_{bi,m}$ sont des paramètres d'interactions entre les ions b et i dans un solvant m. Ψ_{kl} est défini par :

$$\Psi_{kl} = \exp\left(\frac{a_{kl}}{T}\right); a_{kl} = u_{kl} - u_{ll}$$

Où u_{kl} et u_{ll} sont les paramètres d'énergie d'interaction.

$\Psi_{w,b}^{\infty,w}$ et $\Psi_{b,w}^{\infty,w}$ sont les valeurs de $\Psi_{w,b}$ et $\Psi_{b,w}$ dans l'eau pure. \sum_k et \sum_l sont des sommations sur toutes les espèces du système.

V. 4.3 Détermination des paramètres d'interactions

Dans ce travail, un code d'optimisation- simulation (FORTRAN), a été développé pour résoudre le problème inverse du modèle relatif aux systèmes liquide-liquide avec réaction chimique. Il est basé sur l'algorithme génétique [80].

Le code de calcul détermine les constantes inconnues dans ce modèle choisi. Pour ce cas, le calcul du transfert de matière et réaction chimique (concentrations, flux, paramètres d'interaction) est basé sur un modèle déjà discuté en haut.

Quand les équations du modèle sont résolues, l'algorithme d'optimisation, qui est basé sur la méthode AG pour minimiser la fonction objective (Eq. (V.68)) [81], calcule les paramètres d'interaction inconnus a_{ij} dans le modèle thermodynamique (UNIQUAC).

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^{NE} [N_{Zn}^k(\text{exp}) - N_{Zn}^k(\text{cal})]^2 \quad (\text{V.68})$$

Par conséquent le flux molaire simulé $N(\text{cal})$ de sortie est forcée vers la valeur expérimentale en changeant les paramètres a_{ij} d'interaction, et ce jusqu'à ce que le résidu de la fonction objective tend vers zéro, selon l'algorithme montré par le schéma suivant :

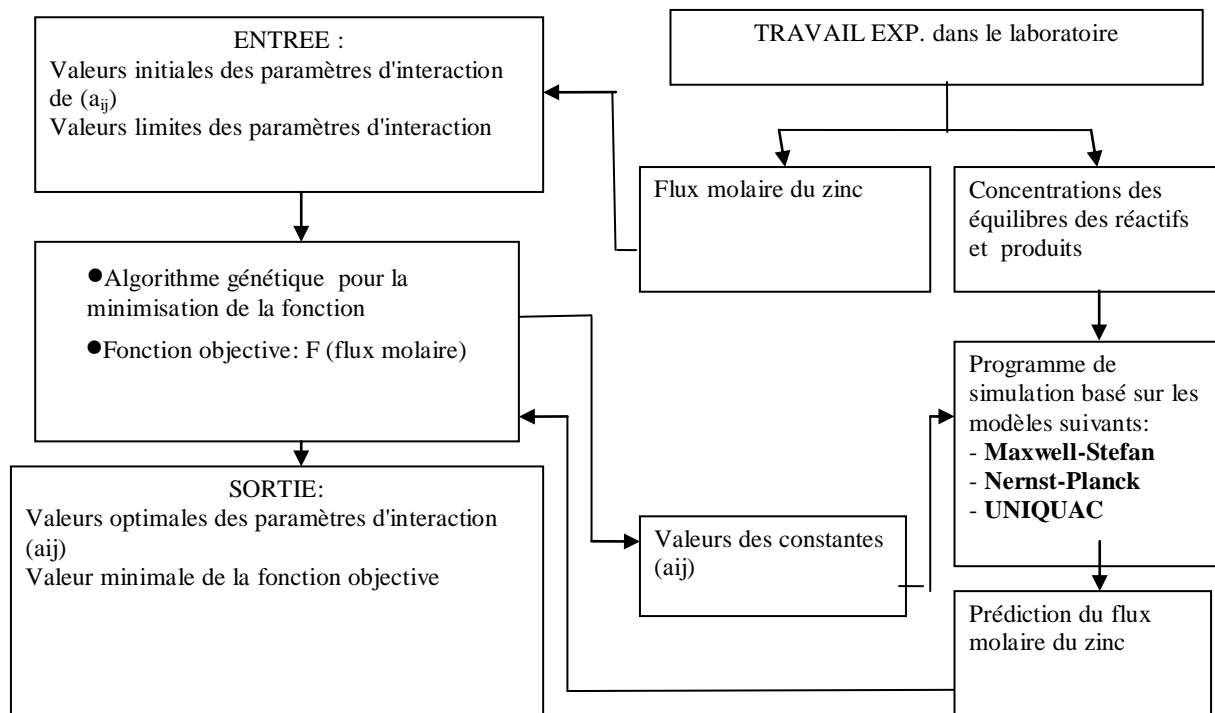


Figure V.2. Organigramme de l'algorithme de calcul

Pour chaque condition de fonctionnement et pour le système étudié ($\text{ZnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{D2EHPA}(\text{H}_2\text{R}_2)$)[82], un ensemble de paramètre défini est obtenu. Les paramètres ne sont pas influencés par les conditions de fonctionnement, sont du même ordre de grandeur et sont spécifiques pour chaque système chimique. Par conséquent, la considération d'autres systèmes est nécessaire pour améliorer le modèle d'interaction. Cependant, aux erreurs de l'expérience près, les valeurs des paramètres obtenus, décrivent d'une manière satisfaisante ce système et sont utilisées pour d'autres simulations.

Pour ce système, les meilleurs paramètres obtenus en utilisant l'algorithme génétique sont :

Tableau V.1: Les valeurs des paramètres d'interaction du système ($\text{ZnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{D2EHPA}(\text{H}_2\text{R}_2)$),

	Zn^{+2}	H^+	HSO_4^-	SO_4^{-2}	H_2O
Zn^{+2}	0	1576.9	1867.3	862,36	2076.8
H^+	1939.3	0	-141.71	1600.3	3695
HSO_4^-	7743.6	-2850.1	0	1233.6	3984.8
SO_4^{-2}	344.38	465	5892	0	-1174.1
H_2O	-1092.7	-1054.4	7207.4	2535.3	0

	D2EHPA	ZnR_2HR	Heptane
D2EHPA	0	-7700.1	1869
ZnR_2HR	-412.22	0	-212.23
Heptane	377.12	913.83	0

Conclusion

Dans ce travail un algorithme intégré d'optimisation- simulation a été développé à, inversement, estimer les paramètres d'interaction et avait été appliqué à la simulation de l'extraction liquide avec réaction chimique. L'algorithme tient compte du calcul des dérivés de la solution en ce qui concerne les concentrations et flux dans le modèle. Dès que ces dérivés seront connus, une méthode d'algorithme génétique d'optimisation efficace est employée pour réduire au minimum la différence entre les résultats observés et numériques, c'est-à-dire, les paramètres d'interaction inconnus du modèle peuvent être extraits à partir des données expérimentales disponibles. Cent itérations de l'algorithme génétique sont exigées pour identifier les coefficients inconnus. Les coefficients identifiés sur la base d'un ensemble de données expérimentales peuvent être employés pour prévoir le comportement de ce système dans différentes conditions d'exécution.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires :

- Eau - Acide Acétique- Dichlorométhane
- Eau - acide acétique – MIBK
- Eau - acide lactique – MIBK
- Eau - acide acétique - alcool isoamylique
- Eau - acide lactique - alcool isoamylique
- Eau - acide acétique - éthyle acétate
- Eau - acide lactique - éthyle acétate

Et les systèmes quaternaires (eau + acide acétique + acide lactique + alcool isoamylique ou éthyle acétate) à température constante 20 ± 1 °C

Le coefficient de distribution, facteur de séparation et la sélectivité sont les paramètres les plus importants pour déduire le solvant le plus efficace.

L'étude des systèmes ternaires a montré que :

Le solvant MIBK donne un meilleur coefficient de distribution que les autres solvants pour la séparation de l'acide acétique dans l'eau; c-à-d que le solvant MIBK est plus efficace pour extraire l'acide acétique.

La capacité d'éthyle acétate pour séparer l'acide lactique dans l'eau est plus élevée par rapport à l'acide acétique, par contre les solvants MIBK et alcool isoamylique montrent une grande sélectivité de l'acide acétique par rapport à l'acide lactique.

Les paramètres d'interaction des systèmes ternaires Eau - Acide Acétique-Dichlorométhane, Eau - acide acétique – MIBK et Eau - acide lactique - MIBK ont été calculés par les deux modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC à partir des résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'une combinaison de la méthode d'homotopie (ou méthode de continuation)) et les algorithmes génétiques, les différents résultats obtenus par le biais des deux

algorithmes homotopie continuation et génétique sont confrontés à ceux obtenus expérimentalement et sont en très bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

Et pour les systèmes quaternaires, on peut conclure que :

Lorsque la composition de l'acide lactique augmente dans le mélange (acide lactique + acide acétique), les valeurs du coefficient de distribution et le facteur de séparation augmentent. Le système (eau + M=0.2 + alcool isoamylique) donne une grande valeur du coefficient de distribution. Ainsi qu'une valeur de facteur de séparation bien remarquable.

Le système (eau + M = 0.8 + alcool isoamylique) montre une grande sélectivité à séparer le mélange (acide acétique et lactique) de l'eau.

La comparaison entre les zones de miscibilité pour les deux systèmes quaternaires (eau-acide acétique-acide lactique-alcool isoamylique) et (eau-acide acétique-acide lactique-éthyle acétate) montre que le solvant alcool isoamylique donne une grande miscibilité.

Finalement, les données d'équilibre des conodales pour les systèmes ternaires et quaternaires sont corrélées par les deux méthodes Othmer-Tobias et Hand d'une manière satisfaisante. La corrélation de Hand donne des coefficients proches de 1. Ce qui montre que nos résultats expérimentaux sont fiables.

La combinaison de la méthode d'homotopie et l'algorithme génétique peuvent être appliqués pour prédire l'équilibre liquide-liquide et les paramètres d'interactions binaires pour les autres systèmes liquide-liquide ainsi que des systèmes liquide-vapeur.

Un algorithme intégré d'optimisation- simulation a été développé à, inversement, estimez les paramètres d'interaction et avait été appliqué à la simulation de l'extraction liquide avec réaction chimique. Ces résultats démontrent que le procédé d'optimisation proposé est très commode pour estimer les paramètres d'interaction pour des systèmes proposés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] <http://departements.univ-reunion.fr>
- [2] Azzedine Bouraqadi Idrissi, Extraction par solvant : Étude et modélisation du Système Tributylphosphate - Acides Monocarboxyliques , Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [3] <http://www.faidherbe.org>
- [4] Franck Peneliau. Thèse Doctorat, Université de Metz, 06 Mai 2003.
- [5] Dr. Sylvain Robert. Les acides carboxyliques, Chimie/CRPP, Université du Québec à Trois-Rivières, Québec, Canada, 2005.
- [6] Melania Kiel, Chimie organique, Edition ESTEM,2004.
- [7] <http://perso.wanadoo.fr>
- [8] Weissermel Arpe, chimie organique industrielle , De Boeck université, 3^{ème} édition, Belgique, 2000.
- [9] <http://fr.wikipedia.org>
- [10] F. Ruiz Bevia, D.Parts, Rico, V. Gomis Yagües, and P.Varo Galvañ, Quaternary Liquid-liquid Equilibrium: Water + Acetic Acid + 1-Butanol + n-Butyl Acetate at 25°C, Fluid Phase Equilibria, 18, 171-183, 1984
- [11] Francisco Ruiz, Daniel Parts, and Vicente Gomis, Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium Water + Ethanol + 1-Butanol + Chloroform at 25°C.Experimental Determination and Graphical Representation of Equilibrium Data, Journal Chemical Engineering Data, 29, 147-151, 1984.
- [12] Isamu Nagata, Karzuihiro Tamura, and Hideo Kataoka. Quaternary Liquid-Liquid Equilibria for the Acetonitrile + 1 Propanol + Cyclohexane + Heptane System at 298, 15 K Journal Chemical Engineering Data, 41, 1346-1349, 1996.
- [13] Alberto Arce, Manuel Blanco, and Ana Soto, Liquid-Liquid Equilibria of 1-Octanol + 2-Methoxy-2-Methyl propane + Water + Methanol at 25°C, Journal Chemical Engineering Data, 43, 255-258, 1998.
- [14] Michael J. Brodlkorb, Vicente Gomis, and Michael J. Slater, Densities for the Quaternary System Toluene + Acetone + Phenol + water, Journal. Chemical. Engineering. Data ,

- 44(3), 591–596,1999.
- [15] Kazuhiro Tammura, Noriyuki Morishita, and Toshiro 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.
- [16] E.İnce and Ş.İsmail Kõrbařlar, Liquid-Liquid Equilibria of Water +Acetic Acid + Butyl Acetate System, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 19(02), 243-254, 2002
- [17] Jae-Kyung Kim and Dong-Won Park. Liquid-Liquid Equilibrium for the Quaternary System Toluene + Water + propionique Acid + Ethyl Acetate at 25°C and atmospheric pressure, Journal Chemical Engineering Data, 50, 625 -629, 2005.
- [18] Mehmet Bilgin, Measurements of Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium for Water + Acetic Acid + Propionique Acid + Solvent (Butyronitrile, Benzyl Acetate, or Methyl Isobutyl Ketone) at 298.15 K, Journal Chemical Engineering Data, 51, 1066 - 1069, 2006
- [19] S.İsmail Kirbaslar, Selin Sahin, and Mehmet Bilgin, Liquid-Liquid Equilibria of (Water + Acetic Acid + Diethyl Succinate or Diethyl Glutarate or Diethyl Adipate) Ternary Systems, Journal Chemical Engineering Data, 52, 1108-1112, 2007.
- [20] Dong Seoko, Liquid-Liquid Equilibrium for the Quaternary System of *O*-xylene (1) + Water (2) + butyric Acid (3) + Ethyl Acetate (4) at 25°C and Atmospheric Pressure, Korean Journal Chemical Engineering, 25 (1), 164 - 170, 2008.
- [21] Sũheyla ehrelia and Burcu Bařlio □Phase Equilibrium of Water + Formic Acid + Acetic Acid + solvent (Amyl Acetate or Diisobutyl Ketone or Diisopropyl Ether) Quaternary Liquid System, Journal Chemical Engineering Data,53, 1607 -1611, 2008
- [22] Selin Sahin, S. Ismail Kirbaslar, Mehmet Bilgin, (Liquid + liquid) equilibria of (water + lactic acid + alcohol) ternary systems, J. Chem. Thermodynamics, 41, 97-102, 2009 .
- [23] M.Mohsen-Nia, B. Jazi, Binodal curve measurements for (water + propionic acid + dichloromethane) ternary system by cloud point method, J. Chem. Thermodynamics, 41 (7), 859-863, 209
- [24] Yao Chen and Cheny Cao, Liquid-Liquid Equilibria for Three Quaternary Systems of Water, 2-Propanol, and Dimethyl Carbonate With Isooctane or Toluene or Heptane at 298.15 K, Journal Chemical Engineering Data, 54, 1793 - 1798, 2009
- [25] Amparo Chãfer, Estela Lladosa, Juan B. Monton, and MaCruz Burguet.Liquid-Liquid Equilibria for the System 1-Methyl Propyl Ethanoate (1) + Acetic Acid (2) + Water (3) at

- (283.15 and 323.15K), *J. Chem. Eng. Data*, 55, 523-525, 2010.
- [26] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh Gilani, Kh. Bahrpaima, R. Sariri. (Liquid + liquid) equilibria for ternary mixtures of (water + propionic acid + organic solvent) at $T = 303.2$ K, *J. Chem. Thermodynamics*, 42, 267–273, 2010.
- [27] B. Monica, Gramajo de Doz, M. Cases Alicia, N. Sólamo Horacio, (Liquid + Liquid) Equilibria of the Quaternary System Methanol + Isooctane + Cyclohexane at $T=303.15$ K. *Fluid Phase Equilibria*, 289, 15 - 19, 2010.
- [28] Changwei Wang, Yao Chen, and Aping Ying. Measurement and calculation of Liquid-Liquid Equilibria of Ternary and Quaternary Systems Containing Water, Propan-1-ol, and 2,2,4-Trimethylpentane (TMP) with 2,2'-Oxybis (propane) (DIPE) or Dimethyl Carbonate (DMC). *Journal Chemical Engineering Data*, 56 (12), 4466-4472, 2011.
- [29] J. Saien , M Mozafarvandi, S.Daliri, M. Norouzi, (Liquid + liquid) equilibria for the ternary (water + acetic acid + toluene) system at different temperatures: Experimental data and correlation, *J. Chem. Thermodynamics*, 57, 76–81, 2013.
- [30] T.Gündogdua, S.Çehrelib, Ternary liquid–liquid phase equilibria of (water–carboxylic acid–1-undecanol) systems at 298.15 K, *Fluid phase equilibria*, 331, 26-32, 2012.
- [31] J.P Moulin, D. Pareau, M. Rakib, M. Stambouli, *Techniques de l'ingénieur, Génie des Procédés*, J1073.
- [32] J Vidal, *Thermodynamique : Méthodes Appliquées au raffinage et au génie chimique*, Tome 2, Ed. Technip, Paris, 1974.
- [33] J.V. Sengers , R.F. Kayser , C.J. Peters , H.J. White, *Equations of state for fluids and fluid mixtures* , Ed. Elsevier p.376-378,2000.
- [34] J.L.Humphrey, G.E Keller, *Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement*, Ed. Dunod, 2001, p.105-108,112-114.
- [35] J.P.Wauquier, *Le raffinage du pétrole, procédé de séparation*, Edition Technip, Paris, 1998
- [36] 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.
- [37] B.E.Poling, J.M.Prausnitz, J.P.O'Connell, *Properties of Gases and Liquids*, 5th edition, Ed. McGraw-Hill, 2001.
- [38] T.M. Letcher, *Thermodynamics solubility and environmental issues* , Elsevie, p.88-91. 2007.
- [39] R.E. Treybal, *Liquid Extraction*, First Edition, McGRAW-HILL, Engineering series;

- 1951.
- [40] Jacques Schwartzenruber, Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires Éditeur, MAC. Couverture géographique, France, 26 juillet 2010.
- [41] Pierre Wuithier, Raffinage et Génie Chimique, Tome II. Edition TECHNIP, Paris, 1972.
- [42] J.P.Moulin, Génie des Procédés: Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, Extraction liquide-liquide, Distillation, Tome 2, Ecole centrale, Paris, 2004-2005..
- [43] J.M.Prausnitz, R.N. Lichtenthaler and E.G.de Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibrium. 3rd edition. Prentice Hall International, Upper Saddle River, 1999
- [44] Hadj Kali Mohamed Kamel, Application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide-vapeur des nitriles et pour les prédictions des azéotropes, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique d'Alger, 2004.
- [45] G. Scatchard and G.M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc, 86, 133, 1964.
- [46] H. Renon and J. M. Prausnitz, AIChE Journal, 15(5), 785-787, 1969.
- [47] E.J. Henley, J.D. Seader, Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. , John Wiley and Sons, Inc, 1981
- [48] D.S. Abrams and J.M. Prausnitz , AIChE Journal., 21(1), 116-128. 1975.
- [49] A. Fredenslund, L.J. Russell and J.M. Prausnitz, Group Contribution Coefficients in Non ideal Liquid Mixtures, AIChE Journal , 21(6), 1086-1099, 1975.
- [50] S. Sandler, Models for thermodynamic and phase Equilibria calculations, Dekker, New York, 1995.
- [51] 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.
- [52] D. Özmen, U. Dramur and B. Tatli,. liquid-liquid equilibria of propionic acid - water - solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15°K, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 21 (04), 647 - 657, 2004.
- [53] M. Govindarajan , PL. Sabarathinam , Fluid Phase Equilibria, 108, 269-292, 1995
- [54] D.F. Othmer , P.E Tobias, Ind. Eng. Chem., 34 , 690-693, 1942.
- [55] D.B. Hand, J. Phy. Chem., 34, 1961-2000, 1930.
- [56] A. Bondi, J. Phys. Chem., 68 , 441-451, 1964.
- [57] A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, John Wiley and

- Sons Inc., New York, 1968.
- [58] T.L.Wayburn, J.D Seader, Homotopy continuation methods for computer-aided process design, *Comput.Chem. Eng.*, 11, 7-25,1987.
- [59] M.L. Michelsen., The isothermal flash problem. Part II. Phase split calculations, *Fluid Phase Equilibria*, 9, 21–40,1982.
- [60] F.Jalali-Farahani and J.D.Seader, Use of homotopy-continuation method in stability analysis of multiphase, reacting systems. *Computers & Chemical Engineering*, 24,1997–2008, 2000.
- [61] J.W. Kovach , W.D.Seider, *Comput. Chem. Eng.*, 11, 593-605;1987.
- [62] J.M. Sorensen, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 1980.
- [63] Nicolas Barnier, Pascal Brisset, Optimisation par algorithme génétique sous contraintes, *Technique et science informatiques*, 18, 1 - 29, 1999.
- [64] Christophe Bontemps, Principes Mathématiques et Utilisations des Algorithmes Génétiques, Congrès d'Ordonnancement, Toulouse, France, Juin 1995.
- [65] R.Taylor, R.Krishna, *Multicomponent Mass Transfer*, John Wiley & Sons: New York. 1993.
- [66] R.Taylor, R.Krishna Modelling reactive distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5183-5229, 2000.
- [67] J.S. Newman, *Electrochemical systems*, 2nd ed, Prentice Hall, Englewood cliffs, NJ. 1991.
- [68] C.S.Caldwell, A.L.Babb, Diffusion in an ideal binary liquid mixture , *J.Phys.Chem.*,60(1), 51-56, 1956.
- [69] A.Vignes, Diffusion in binary solutions , *I&EC Fundamentals*, 5, 5, 1966,
- [70] J.A.Wesselingh, R.Krishna, *Mass Transfer* , Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K. 1990.
- [71] H.A.Koijman, R.Taylor, Estimation of diffusion coefficients in multicomponent mixtures , *Ind.Eng.Chem.Res.*, 30(6), 1217-1222 ,1991
- [72] J.F. Zemaitis, D.M. Clark, M. Rafal, N.C. Scrivner, *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, American Institute of Chemical Engineers, NY, 1986.
- [73] K.S. Pitzer, Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. *J. Am. Chem. Soc.* 102(9) (1980) 2902–2906, 1980.

- [74] G.M.Wilson, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 127–130.
- [75] H. Renon, J.M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135–144.
- [76] G. Maurer, J.M. Prausnitz, Fluid Phase Equilib. 2 (1978) 91–99.
- [77] A. Haghtalab, M.A. Asadollahi, Fluid Phase Equilib. 171 (2000) 77–90.
- [78] B.Sander, A.Fredensland, P.Rasmussen, Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation, Chemical Engineering Science, 41(5), 1171-1183, 1986.
- [79] B.Sander, A.Fredensland, P.Rasmussen, Calculation of Vapour-Liquid equilibria in Nitric Acid-Water-Nitrate Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation, Chemical Engineering Science, 41(5), 1185-1195, 1986.
- [80] A.Hasseine,. Modélisation des colonnes d'extraction liquide-liquide, Thèse de doctorat, université de Constantine. 2007.
- [81] H. Klocker, H.J. Bart, R. Marr, H. Muller, AIChE J., 43 (10), 2479–2487, 1997
- [82] H.-J Bart, H.-P Rousselle, Microkinetics and reaction equilibria in the system ZnSO₄/D2EHPA/isododecane Hydrometallurgy, 51, 285–298, 1999.

ANNEXE

Tableau 1 : Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau - acide lactique - MIBK)

X_{MIBK}	X_{lactique}	X_{eau}	n_D	X_{MIBK}	X_{lactique}	X_{eau}	n_D
0,85997	0,10193	0,0381	1,399	0,03148	0,08292	0,8856	1,3421
0,76903	0,1823	0,04867	1,3989	0,0353	0,15217	0,81253	1,3483
0,66547	0,26293	0,0716	1,407	0,04044	0,22826	0,7313	1,355
0,52758	0,33351	0,13891	1,421	0,07775	0,30717	0,61508	1,3687
0,41383	0,436	0,15017	1,4103	0,06201	0,42608	0,51191	1,3646
0,37774	0,44773	0,17453	1,41	0,08236	0,44374	0,47389	1,3767
0,31072	0,49105	0,19823	1,3986	0,09305	0,50359	0,40336	1,3852

Tableau 2 : Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (eau + acide acétique + MIBK)

X_{MIBK}	$X_{\text{acétique}}$	X_{eau}	n_D	X_{MIBK}	$X_{\text{acétique}}$	X_{eau}	n_D
0,8599	0,08568	0,05442	1,393	0,02846	0,07089	0,90065	1,3412
0,75065	0,14958	0,09977	1,3919	0,05484	0,12855	0,81661	1,345
0,65161	0,21641	0,13197	1,3902	0,0644	0,19446	0,74114	1,351
0,57253	0,25353	0,17393	1,3885	0,09849	0,23364	0,66787	1,355
0,53749	0,28562	0,17689	1,387	0,08734	0,26985	0,64281	1,3578
0,46891	0,31147	0,21962	1,3848	0,1167	0,30399	0,57931	1,3619
0,40561	0,3233	0,27109	1,3825	0,12696	0,33733	0,5357	1,3661
0,35559	0,34013	0,30428	1,3807	0,20127	0,34378	0,45495	1,3712
0,32409	0,34444	0,33147	1,3779	0,24704	0,34365	0,40931	1,375
0,26198	0,34804	0,38999	1,3748	0,33038	0,3429	0,32672	1,3793

Tableau 3 : Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (eau + acide acétique + Dichlorométhane).

X_{dichloro}	$X_{\text{acétique}}$	X_{eau}	n_D	X_{dichloro}	$X_{\text{acétique}}$	X_{eau}	n_D
0,91548	0,05378	0,03074	1,4176	0,04167	0,06993	0,88841	1,3389
0,88017	0,1034	0,01642	1,4156	0,04952	0,12928	0,8212	1,3419
0,77464	0,20224	0,02312	1,4069	0,06587	0,19415	0,73998	1,3476
0,73312	0,22968	0,0372	1,3985	0,06363	0,27686	0,65951	1,3534
0,68551	0,26845	0,04604	1,3988	0,08078	0,31635	0,60287	1,3555
0,58372	0,32916	0,08712	1,3923	0,08981	0,35169	0,5585	1,3584
0,5529	0,34643	0,10068	1,3882	0,10903	0,40664	0,48433	1,363
0,48524	0,38005	0,13471	1,3763	0,1491	0,43573	0,41518	1,3675

Tableau.4 : Données expérimentale de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau + acide acétique + alcool isoamylique).

X_{eau}	$X_{\text{acétique}}$	$X_{\text{alcoolisoamylique}}$	n_D	X_{eau}	$X_{\text{acétique}}$	$X_{\text{alcoolisoamylique}}$	n_D
0,44809	0,29876	0,25315	1,369	0,06271	0,06241	0,87487	1,403
0,64596	0,27683	0,07721	1,36	0,07401	0,09252	0,83347	1,402
0,77248	0,19312	0,0344	1,3505	0,08672	0,12172	0,79156	1,401
0,80626	0,16123	0,03251	1,348	0,11291	0,14781	0,73927	1,399
0,84259	0,12961	0,0278	1,345	0,13363	0,17323	0,69314	1,397
0,87848	0,09752	0,024	1,343	0,15012	0,19832	0,65157	1,395
0,91299	0,06521	0,0218	1,34	0,19824	0,21374	0,58802	1,3935

Tableau.5 : Donnée expérimentale de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau + acide lactique + alcool isoamylique).

X_{eau}	X_{lactique}	$X_{\text{alcoolisoamylique}}$	n_D	X_{eau}	X_{lactique}	$X_{\text{alcool isoamylique}}$	n_D
0,70204	0,25525	0,04271	1,365	0,04425	0,06368	0,89207	1,407
0,73215	0,22274	0,04511	1,357	0,06363	0,09364	0,84274	1,4065
0,77325	0,19324	0,03351	1,354	0,09222	0,12102	0,78676	1,4055
0,80186	0,16033	0,03781	1,3575	0,10362	0,14933	0,74705	1,405
0,83537	0,12843	0,03621	1,3475	0,11841	0,17632	0,70527	1,40475
0,8709	0,0967	0,0322	1,346	0,13841	0,20102	0,66057	1,4045
0,9111	0,065	0,0237	1,34225	0,14283	0,22855	0,62863	1,404

Tableau. 6: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau + acide acétique + éthyle acétate).

X_{eau}	$X_{\text{acétique}}$	$X_{\text{éthyle acétate}}$	n_D	X_{eau}	$X_{\text{acétique}}$	$X_{\text{éthyle acétate}}$	n_D
0,40422	0,21766	0,37810	1,366	0,02723	0,03404	0,93873	1,37225
0,58962	0,19654	0,21383	1,358	0,04214	0,04789	0,90997	1,3725
0,74692	0,13181	0,12126	1,34875	0,0821	0,09178	0,82607	1,37275
0,80898	0,08988	0,10112	1,34575	0,11308	0,13303	0,66518	1,373
0,86718	0,04564	0,08717	1,33875	0,21073	0,19730	0,59190	1,37175
0,88280	0,03202	0,08508	1,33875	0,37320	0,21936	0,40739	1,365

Tableau.7: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau + acide lactique + éthyle acétate).

X_{eau}	X_{lactique}	$X_{\text{éthyle acétate}}$	n_D	X_{eau}	X_{lactique}	$X_{\text{éthyle acétate}}$	n_D
0,53964	0,29057	0,16977	1,36875	0,0162	0,01470	0,96910	1,3715
0,65302	0,21767	0,12929	1,35950	0,0205	0,02440	0,95509	1,37175
0,76473	0,13495	0,10030	1,34975	0,0258	0,03409	0,94010	1,3725
0,82116	0,09124	0,08759	1,34650	0,04071	0,04791	0,91138	1,373
0,87116	0,04585	0,08298	1,34100	0,05211	0,09471	0,85318	1,376
0,89820	0,02303	0,07876	1,33850	0,0697	0,13950	0,79060	1,379

Tableau. 8: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système quaternaire (eau + M=0.2 + alcool isoamylique).

X_{eau}	$X_{M=0.2}$	X_{solvant}	n_D	X_{eau}	$X_{M=0.2}$	X_{solvant}	n_D
0.31568	0.36864	0.31568	1.39300	0.01180	0.04363	0.94457	1.40650
0.37156	0.36303	0.26541	1.38750	0.04858	0.06800	0.88342	1.40625
0.40000	0.36000	0.24000	1.38600	0.08000	0.12000	0.80000	1.40450
0.42618	0.36074	0.21308	1.38350	0.10831	0.16961	0.72208	1.40300
0.45296	0.36586	0.18118	1.38000	0.17899	0.28401	0.53700	1.40200
0.56345	0.35204	0.08451	1.37250	0.19258	0.29385	0.51356	1.40100
0.61286	0.32586	0.06128	1.36850	0.20678	0.31074	0.48248	1.40400
0.68879	0.27334	0.03787	1.36150	0.23043	0.30872	0.46085	1.39750
0.77202	0.19093	0.03705	1.35400	0.26477	0.33807	0.39716	1.39750
0.83997	0.13213	0.02791	1.34800	0.29535	0.34549	0.35916	1.39325

Tableau. 9: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système quaternaire (eau + M=0.4 + alcool isoamylique).

X_{eau}	$X_{M=0.4}$	X_{solvant}	n_D	X_{eau}	$X_{M=0.4}$	X_{solvant}	n_D
0.33334	0.33331	0.33334	1.388	0.01183	0.0414	0.94676	1.4065
0.3768	0.35406	0.26914	1.384	0.04472	0.06082	0.89446	1.405
0.40986	0.34422	0.24592	1.3825	0.08347	0.0818	0.83473	1.4035
0.43861	0.34209	0.2193	1.381	0.10745	0.17612	0.71642	1.40175
0.46604	0.34755	0.18641	1.37775	0.18041	0.27833	0.54125	1.398
0.57579	0.33785	0.08636	1.37	0.19381	0.28933	0.51685	1.39675
0.60797	0.33124	0.0608	1.367	0.20411	0.31964	0.47625	1.396
0.678	0.28472	0.03728	1.361	0.22406	0.32782	0.44812	1.3945
0.87536	0.09546	0.02918	1.344	0.26667	0.33331	0.40002	1.3915
0.93637	0.0449	0.01873	1.339	0.30325	0.33285	0.3639	1.389

Tableau. 10: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système quaternaire (eau + M=0.6 + alcool isoamylique).

X_{eau}	$X_{M=0.6}$	X_{solvant}	n_D	X_{eau}	$X_{M=0.6}$	X_{solvant}	n_D
0.38701	0.33655	0.27643	1.3815	0.0289	0	0.971	1.407
0.4256	0.31905	0.25535	1.3795	0.08203	0.0976	0.82036	1.403
0.44779	0.32832	0.22389	1.378	0.11153	0.14491	0.74356	1.40075
0.48034	0.32753	0.19214	1.3755	0.1875	0.25	0.5625	1.3965
0.60067	0.30923	0.0901	1.366	0.19418	0.28801	0.51781	1.3955
0.62197	0.31584	0.06219	1.3645	0.21661	0.30891	0.47449	1.3945
0.67438	0.28853	0.03708	1.36	0.23549	0.29352	0.47099	1.3925
0.87057	0.1004	0.02901	1.344	0.27799	0.30502	0.41698	1.39
0.9481	0.03033	0.02149	1.33775	0.31021	0.31754	0.37225	1.3875
0.9775	0	0.0224	1.3355	0.33882	0.32236	0.33882	1.38475

Tableau. 11: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système quaternaire (eau + M=0.8 + alcool isoamylique).

X_{eau}	$X_{M=0.8}$	X_{solvant}	n_D	X_{eau}	$X_{M=0.8}$	X_{solvant}	n_D
0.31627	0.30422	0.37952	1.383	0.0289	0.00000	0.97100	1.407
0.34699	0.30601	0.34699	1.379	0.01445	0.02160	0.9638	1.40525
0.39865	0.31661	0.28474	1.378	0.04932	0.05380	0.89688	1.40225
0.41118	0.34210	0.24671	1.375	0.08223	0.09538	0.82238	1.4005
0.45526	0.31712	0.22762	1.373	0.11433	0.12341	0.76226	1.394
0.48313	0.32363	0.19325	1.363	0.18927	0.24290	0.56783	1.393

Publications réalisés au cours de la thèse

Cette thèse est basée sur les travaux publiés suivants :

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

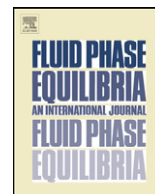
2- A.Merzougui, A. Hasseine, D.Laiadi; *Liquid-liquid Equilibria of {n-heptane + toluene +Aniline} ternary system: experimental data and correlation,* *Fluid Phase Equilibria* 308(2011) 142–147.

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

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

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

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



Homotopy method to predict liquid–liquid equilibria for ternary mixtures of (water + carboxylic acid + organic solvent)

D. Laiadi^{a,b}, A. Hasseine^{a,b,*}, A. Merzougui^{a,b}

^a Department of Chemical Engineering, University of Mohamed Kheider, Biskra, Algeria

^b Laboratoire de Recherche en Génie Civil, Hydraulique, Développement Durable et Environnement (LAR-GHYDE), University Mohamed Kheider, Biskra, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 July 2011

Received in revised form

27 September 2011

Accepted 28 September 2011

Available online 5 October 2011

Keywords:

Phase equilibria model

Activity coefficients models

Homotopy method

Optimization

ABSTRACT

Liquid–liquid equilibrium (LLE) measurements of the solubility (binodal) curves and tie-line end compositions were carried out for the ternary systems (water + acetic acid + dichloromethane), (water + acetic acid + methyl isobutyl ketone), (water + lactic acid + methyl isobutyl ketone) at $T = 294.15$ K and atmospheric pressure. The reliability of the experimental tie-line data was ascertained by means of the Othmer–Tobias and Hand correlations. For the extraction effectiveness of solvents, the distribution and selectivity curves were plotted. In addition, the interaction parameters for the UNIQUAC and NRTL models were retrieved from the obtained experimental results by means of a combination of the homotopy method and the genetic algorithms.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many attempts have been made to describe the solvent extraction of carboxylic acids from aqueous fermentation solutions. The (liquid–liquid) equilibrium (LLE) measurements and phase behaviour of ternary systems including carboxylic acids has been the subject of much research in recent years [1–9]. Phase equilibrium data of the related systems are not only needed for the design of an efficient and productive extraction system, but they are also indispensable in calibration and verification of analytical models.

In the present work, liquid–liquid equilibrium data have been obtained for three different systems, namely (water + acetic acid + dichloromethane), (water + acetic acid + methyl isobutyl ketone), (water + lactic acid + methyl isobutyl ketone) at 294.15 K and at atmospheric pressure. The distribution coefficients and separation factors were obtained from experimental results and are also reported. The tie lines were determined and were correlated by the methods of Othmer–Tobias, and Hand on a mass-fraction basis. The experimental results are compared with values predicted by NRTL and UNIQUAC.

Homotopy-continuation methods have become important in solving chemical engineering problems when locally convergent

methods fail [10,11]. Applications include separation processes [12,13], two-phase flash calculations [14], phase equilibria at the global minimum of the Gibbs free energy determination [15], and stability analysis of multiphase, reacting systems [16] and Quick and reliable phase stability test in VLE flash calculations by homotopy continuation [17].

The determination of the interactions parameters in two phases equilibrium is always necessary for the computation of chemical engineering processes, such as solvent extraction, distillation, absorption, reaction engineering, etc. The modelling of such systems mainly relies on the use of the phase equilibrium which based on the thermodynamics models like NRTL, UNIFAC, UNIQUAC, etc. The development of the corresponding models relies on a parameter fitting to match the experimental concentrations. This defines the so-called inverse problem which is suitably considered when the mathematical solution to a phase equilibrium model is known, but phenomenological parameters are not.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Acetic acid, lactic acid, dichloromethane and methyl isobutyl ketone were purchased from Merck and were of 99%, 99%, 98%, and 99% mass purity, respectively. The chemicals were used without further purification. Deionized and redistilled water was used throughout all experiments.

* Corresponding author at: Department of Chemical Engineering, University of Mohamed Kheider, Biskra, Algeria. Tel.: +213 66 12 41 63.

E-mail address: hasseine@yahoo.fr (A. Hasseine).

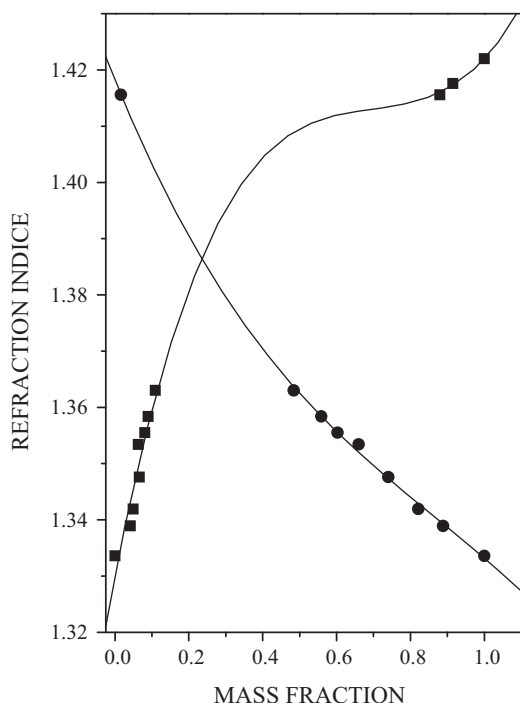


Fig. 1. Refractive indices for the system water–acetic acid–dichloromethane, ●– water; ■– dichloromethane. The solid lines represent calibration curves.

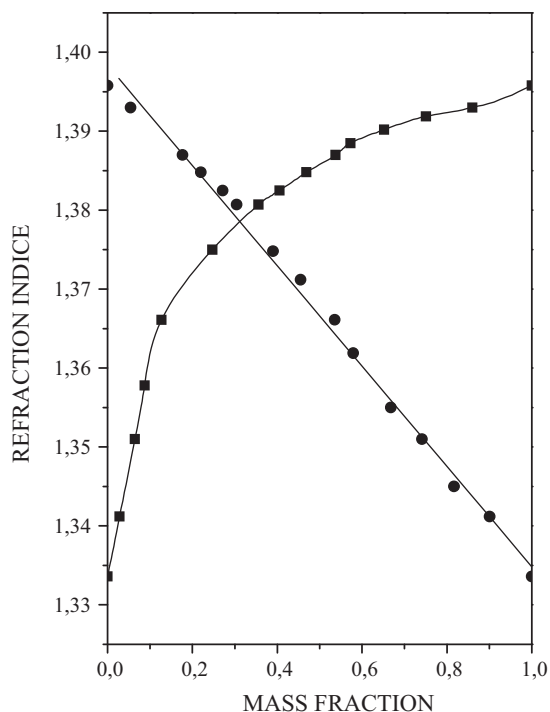


Fig. 2. Refractive indices for the system water–acetic acid–MIBK, ●– water; ■– MIBK. The solid lines represent calibration curves.

2.2. Apparatus and procedure

The experimental technique followed to determine the binodal curve and tie-lines have been previously described [18,19]. The refractive index of the phases at equilibrium corresponding to end tie-lines is measured in order to be able to determine their compositions later on.

The solubility curve was determined by the cloud point method [20] using a thermostated cell, equipped with a magnetic stirrer and isothermal fluid jacket. The cell was kept in a constant-temperature bath maintained at $(21 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. The cell was filled with homogeneous water + carboxylic acid mixtures prepared by weighing, using a Nahita YP402N balance with a precision of (10^{-2}) g. The solvent was titrated into the cell from a microburet with an uncertainty of $\pm 0.01\text{ cm}^3$. The end point was determined by observing the transition from a homogeneous to a heterogeneous mixture. This pattern was convenient to provide the aqueous-rich side of the curves. The data for organic-rich side of the curves were therefore obtained by titrating homogeneous solvent–carboxylic acid binaries with water until the turbidity had appeared. The maximum error in the calculation of the compositions of the binodal curve was estimated to be (10^{-4}) . Next, the refractive indexes of these ternary mixtures are measured by using a Nahita Modèle 690/1 refractometer. Each measurement was taken on three occasions.

For the tie-line measurement, an equilibrium cell was immersed in a thermostat controlled at the desired temperature ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). The pure components were added, and the mixture was stirred for at least 3 h with a magnetic stirrer. The two-phase mixture was allowed to settle for at least 3 h. Samples were taken by syringe from the upper and lower mixtures. The refractive indexes of both phases at equilibrium were measured to later determine their compositions.

Figs. 1–3 show the refractive index as a function of the compositions of for three ternary mixtures. From the experimental data, two refractive index–composition calibration curves were constructed for water–acetic acid–dichloromethane (Fig.

1), water–lactic acid–MIBK (Fig. 2), and water–lactic acid–MIBK (Fig. 3).

Once the calibration curves are constructed, this technique allows us to determine the compositions of the mixtures, corresponding to end tie lines, whose refractive indexes were measured previously, with a maximum error (10^{-5}) in mass fraction.

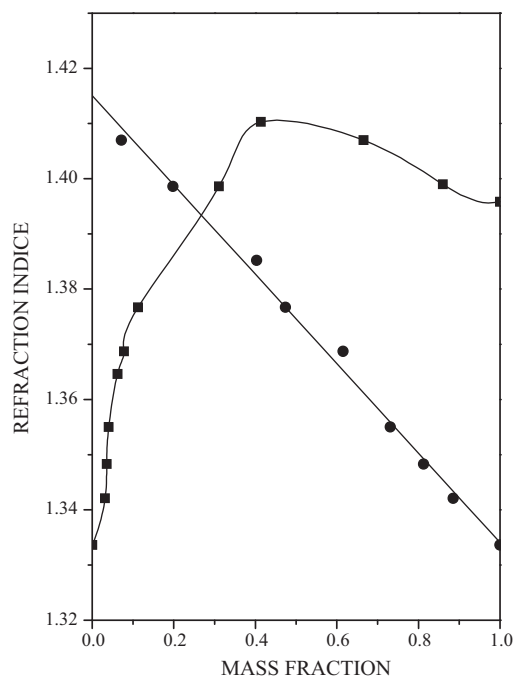


Fig. 3. Refractive indices for the system water–lactic acid–MIBK, ●– water; ■– MIBK. The solid lines represent the calibration curves.

3. Homotopy continuation method

The phase equilibrium problem involves the separation of N_C components of molar fractions z into two phases I and II at a given temperature T and pressure P . The molar fractions of the components in the two phases are denoted as X_i^I and X_i^{II} , respectively.

$$X_i^I \beta + X_i^{II} (1 - \beta) - z_{i,Feed} = 0 \quad (1)$$

$$X_i^I \gamma_i^I - X_i^{II} \gamma_i^{II} = 0 \quad (2)$$

$$1 - \sum_i X_i^I = 0 \quad (3)$$

In these equations; X_i denotes the mole fractions in phases I and II. β stands for the phase fraction of phase I. The γ_i denotes the activity coefficients to be calculated by using an appropriate activity coefficient model such as the UNIQUAC model which is discussed in the previous section.

In this work, a convex linear homotopy continuation method is used; this method is globally convergent method for the solution of nonlinear equations; i.e., this method can find the solution while moving from a known solution or a starting point to an unknown solution. The homotopy function consists of a linear combination of two functions $G(X)$, an easy function, and $F(X)$, a difficult function.

$$H(X, t) = tF(X) + (1 - t)G(X) \quad (4)$$

where t is a homotopy parameter that is gradually varied from 0 to 1 as a path is tracked from $G(X)$ (known solution) to $F(X)$ (unknown solution) and X is the vector of independent variables, X_0 is the initial of X and a solution of $G(X)$.

For the Newton homotopy formulation, the function $H(X, t)$ in Eq. (4) within $G(X) = F(X) - F(X_0)$, can take a form as follows:

$$H(X, t) = F(X) - (1 - t)F(X_0) \quad (5)$$

When using homotopy continuation method, it is not only convenient but effective as well, to initialize the ternary system with pure solvent and water [13].

4. Parameter estimation procedure

The calculations of LLE were carried using the UNIQUAC model as given in thermodynamic section. Binary interaction parameters are usually obtained from experimental LLE data by minimizing a suitable objective function.

4.1. Objective function

The most common objective function is the sum of the square of the error between the experimental and calculated composition of all the components over the entire set of tie-lines.

Since the goal is to minimize the objective function and the GA is to maximize the fitness function, it is simply let that the fitness value be, as defined in the next section.

For the calculating the tie-lines, we use the equations which are derived from the summation rules, the equality of activities in both liquid phases for each component and overall mass balances formulated with the Newton homotopy formulation [13].

5. Results and discussion

5.1. Experimental binodal and tie-line measurements

The compositions defining the binodal curve of the ternary systems (water–acetic acid–dichloromethane), (water–acetic acid–methyl isobutyl ketone), (water–lactic acid–methyl isobutyl

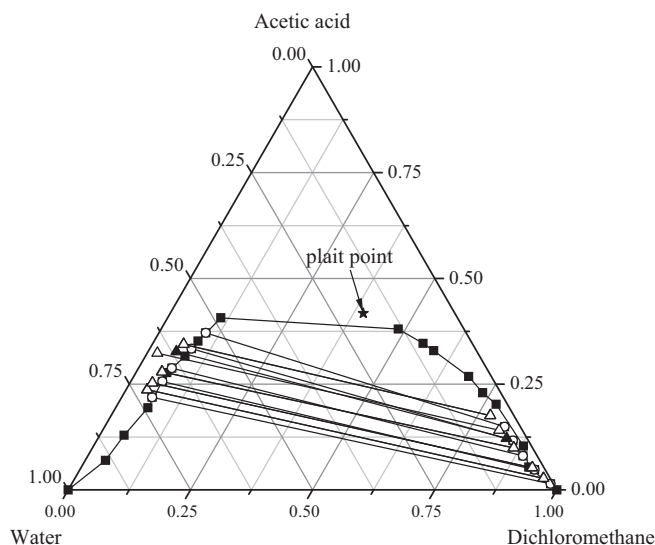


Fig. 4. Ternary diagram for LLE of {water (1)+acetic acid (2)+dichloromethane (3)} at $T = 294.15$ K; \blacksquare – experimental solubility curve; \circ – experimental tie-line data; \blacktriangle – NRTL calculated points; \triangle – UNIQUAC calculated points.

ketone) at 294.15 K are listed in Table 1 in which x_i denotes the mass fraction of the i th component.

Table 2 shows the experimental tie-line compositions of the equilibrium phases, for which x_{i1} and x_{i3} refer to the mass fractions of the i th component in the aqueous and solvent phases, respectively. The binodal curves and tie-lines are shown in Figs. 4–6.

The plait-point data determined by Treybal's method [22] on Hand's coordinates, are summarized in Table 3.

5.2. Distribution coefficient and separation factor

The effectiveness of extraction of carboxylic acid by the solvent is given by its separation factor (S), which is an indication of the ability of the solvent to separate carboxylic acid from water. In

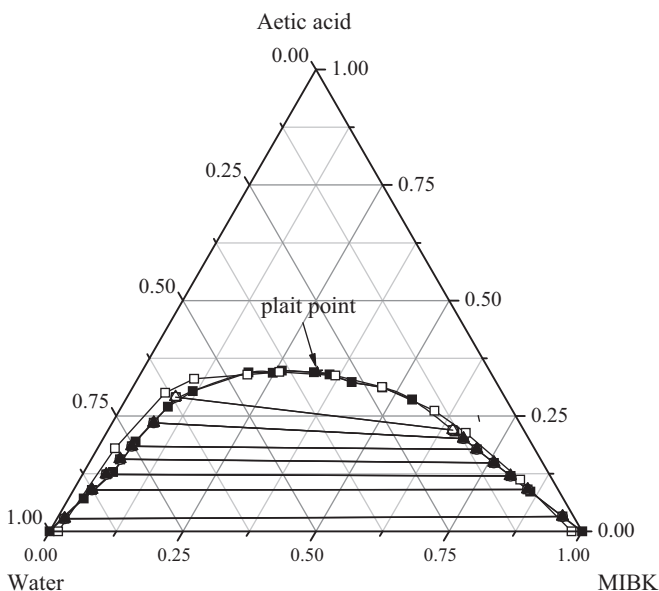


Fig. 5. Ternary diagram for LLE of {water (1)+acetic acid (2)+MIBK (3)} at $T = 294.15$ K; \blacksquare – experimental solubility curve; \circ – experimental tie-line data; \square – experimental tie-line data at 308.15 K [21]; \blacktriangle – NRTL calculated points; \triangle – UNIQUAC calculated points.

Table 1
Experimental solubility curve data.

Water (1)–lactic acid (2)–MIBK (3)			Water (1)–acetic acid (2)–MIBK (3)			Water (1) + acetic acid (2)–dichloromethane (3)		
x(1)	x(2)	x(3)	x(1)	x(2)	x(3)	x(1)	x(2)	x(3)
0.0381	0.10193	0.85997	0.05442	0.08568	0.8599	0.03074	0.05378	0.91548
0.04867	0.1823	0.76903	0.09977	0.14958	0.75065	0.01642	0.1034	0.88017
0.0716	0.26293	0.66547	0.13197	0.21641	0.65161	0.02312	0.20224	0.77464
0.13891	0.33351	0.52758	0.17393	0.25353	0.57253	0.0372	0.22968	0.73312
0.15017	0.436	0.41383	0.17689	0.28562	0.53749	0.04604	0.26845	0.68551
0.17453	0.44773	0.37774	0.21962	0.31147	0.46891	0.08712	0.32916	0.58372
0.19823	0.49105	0.31072	0.27109	0.3233	0.40561	0.10068	0.34643	0.5529
0.40336	0.50359	0.09305	0.30428	0.34013	0.35559	0.13471	0.38005	0.48524
0.47389	0.44374	0.08236	0.33147	0.34444	0.32409	0.48433	0.40664	0.10903
0.51191	0.42608	0.06201	0.38999	0.34804	0.26198	0.5585	0.35169	0.08981
0.61508	0.30717	0.07775	0.40931	0.34365	0.24704	0.60287	0.31635	0.08078
0.7313	0.22826	0.04044	0.45495	0.34378	0.20127	0.65951	0.27686	0.06363
0.81253	0.15217	0.0353	0.5357	0.33733	0.12696	0.73998	0.19415	0.06587
0.8856	0.08292	0.03148	0.57931	0.30399	0.1167	0.8212	0.12928	0.04952
			0.64281	0.26985	0.08734	0.88841	0.06993	0.04167
			0.66787	0.23364	0.09849			
			0.74114	0.19446	0.0644			
			0.81661	0.12855	0.05484			
			0.90065	0.07089	0.02846			

Table 2
Experimental tie-line results in mass fraction for ternary systems.

Water-rich phase (aqueous phase)			Solvent-rich phase (organic phase)		
x ₁ (water)	x ₂ (solute)	x ₃ (solvent)	x ₁ (water)	x ₂ (solute)	x ₃ (solvent)
Water (1) + lactic acid (2) + MIBK (3)					
0.93705	0.03901	0.02394	0.00546	0.01154	0.9830
0.77748	0.18617	0.03635	0.00916	0.01599	0.97485
0.71986	0.2367	0.04344	0.01392	0.02754	0.95854
0.70124	0.25266	0.0461	0.0238	0.05241	0.9238
0.66844	0.27926	0.0523	0.03872	0.09948	0.8618
0.6155	0.32624	0.05826	0.04146	0.12169	0.83685
0.592	0.34378	0.06422	0.04822	0.17587	0.77591
Water (1) + acetic acid (2) + MIBK (3)					
0.95834	0.02748	0.01418	0.02093	0.03198	0.94709
0.87589	0.08954	0.03457	0.05701	0.0906	0.85239
0.83244	0.12323	0.04433	0.07466	0.11991	0.80543
0.78989	0.15603	0.05408	0.09122	0.14833	0.76045
0.75354	0.1844	0.06206	0.10887	0.17765	0.71348
0.68706	0.23493	0.07801	0.12271	0.20074	0.67655
0.61791	0.29078	0.09131	0.13338	0.21939	0.64723
Water (1) + acetic acid (2) + dichloromethane (3)					
0.7186	0.219	0.06224	0.00541	0.01449	0.9801
0.6789	0.2564	0.06461	0.02194	0.04786	0.9302
0.6437	0.2877	0.06841	0.0290	0.0807	0.8903
0.5807	0.3339	0.08532	0.03156	0.1167	0.85173
0.5328	0.3712	0.09589	0.03209	0.14911	0.8188

Table 3
Estimated plait point data for the ternary systems.

System	Plait point		
	x ₁	x ₂	x ₃
Water (1)–lactic acid (2)–MIBK (3)	0.20643	0.49519	0.29838
Water (1)–acetic acid (2)–MIBK (3)	0.32472	0.34528	0.3300
Water (1)–acetic acid (2)–dichloromethane (3)	0.18715	0.41752	0.39533

order to indicate the ability of dichloromethane and MIBK in the recovery of carboxylic acid, the separation factor was calculated as follows:

$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad (6)$$

where D_1 and D_2 are the distribution coefficients of water and carboxylic acid, respectively. The distribution coefficients, D_i , for water ($i = 1$) and carboxylic acid ($i = 2$) were calculated as follows:

$$D_i = \frac{x_i^3}{x_i^1} \quad (7)$$

where x_i^3 and x_i^1 are the mass fractions of component i in the solvent-rich and water-rich phases, respectively.

The distribution coefficients and separation factors for each system are given in Table 4. Separation factors are greater than 1 for the systems reported here, which means that extraction of the studied carboxylic acids from water with dichloromethane and MIBK is possible. The separation factor is not constant over the whole two-phase region. Selectivity diagrams on a solvent-free basis are obtained by plotting, $x_2^3/(x_2^3 + x_1^3)$ versus $x_2^1/x_2^1 + x_1^1$ for each carboxylic acid in Figs. 7 and 8. The selectivity diagram (Fig. 7) indicated that the performance of the solvent at the low acid acetic

Table 4
Distribution coefficients for water (D_1) and carboxylic acid (D_2), and separation factors (S).

D_1	D_2	S
Water (1)–lactic acid (2)–MIBK (3)		
0.00583	0.29582	50.7697
0.01178	0.08589	7.29008
0.01934	0.11635	6.01692
0.03394	0.20743	6.11178
0.05793	0.35623	6.1497
0.06736	0.37301	5.53753
0.08114	0.50961	6.28077
Water (1)–acetic acid (2)–MIBK (3)		
0.02184	1.16376	53.28588
0.06509	1.01184	15.54568
0.08969	0.97306	10.84935
0.11548	0.95065	8.23185
0.14448	0.96339	6.6681
0.1786	0.85447	4.78421
0.21586	0.75449	3.49532
Water (1)–acetic acid (2)–dichloromethane (3)		
0.00753	0.06616	8.78849
0.03232	0.18666	5.77596
0.04505	0.2805	6.22614
0.05435	0.34951	6.43086
0.06023	0.4017	6.6695

concentration of in aqueous phase region decreases in the order MIBK and dichloromethane.

5.3. Othmer–Tobias and Hand correlations

In this study Othmer–Tobias [23] and Hand [24], correlations were used to ascertain the reliability of the experimental results for each system, where x_{11} , mass fraction of water in the aqueous phase; x_{23} and x_{21} , mass fraction of carboxylic acid in organic and aqueous phases, respectively; x_{33} , mass fraction of solvents in organic phase; a , b , a' , and b' , the parameters of the Othmer–Tobias correlation and the Hand correlation, respectively.

The Othmer–Tobias correlation is:

$$\ln\left(\frac{1-x_{33}}{x_{33}}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-x_{11}}{x_{11}}\right) \quad (8)$$

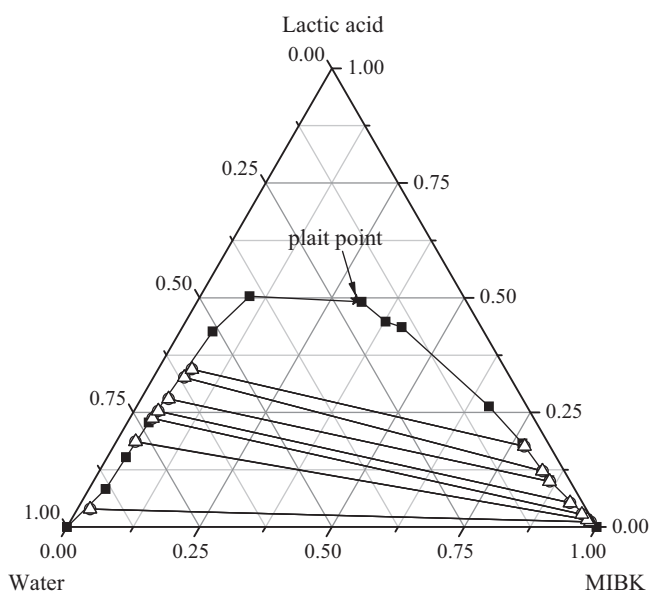


Fig. 6. Ternary diagram for LLE of {water (1)+lactic acid (2)+MIBK (3)} at $T=294.15$ K; \blacksquare – experimental solubility curve; \circ – experimental tie-line data; \blacktriangle – NRTL calculated points; \blacktriangle – UNIQUAC calculated points.

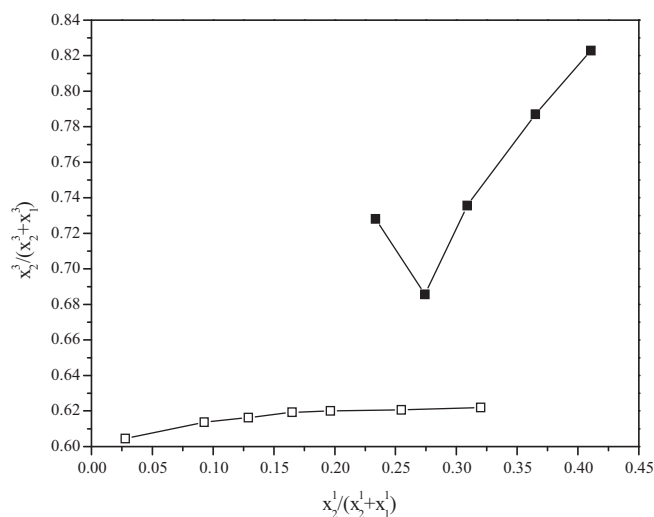


Fig. 7. Solvent-free basis selectivity diagram of systems for acetic acid \blacksquare – dichloromethane; \square – MIBK.

The Hand correlation is:

$$\ln\left(\frac{x_{21}}{x_{11}}\right) = a' + b' \ln\left(\frac{x_{23}}{x_{33}}\right) \quad (9)$$

The correlations are given in Figs. 9 and 10, and the constants of the correlations are also given in Table 5. The correlation factor (R^2) being approximately unity and the linearity of the plots indicate the degree of consistency of the measured LLE values in this study.

5.4. Correlation models and evaluation of the parameters

The UNIQUAC and NRTL models were used to correlate the raw experimental LLE values. The UNIQUAC structural parameters r (the number of segments per molecules) and q (the relative surface area per molecules) were computed from the number of molecular groups and the individual values of the van der Waals volume and area of the molecule by the Bondi method [25,26]. The detailed description of the meaning of parameters and equations is widely defined in the current literature [27]. The values r and q used for these ternary systems are presented in Table 6.

The correlated tie-lines for each ternary system are presented in Table 7. In the present work, the value of the non-randomness

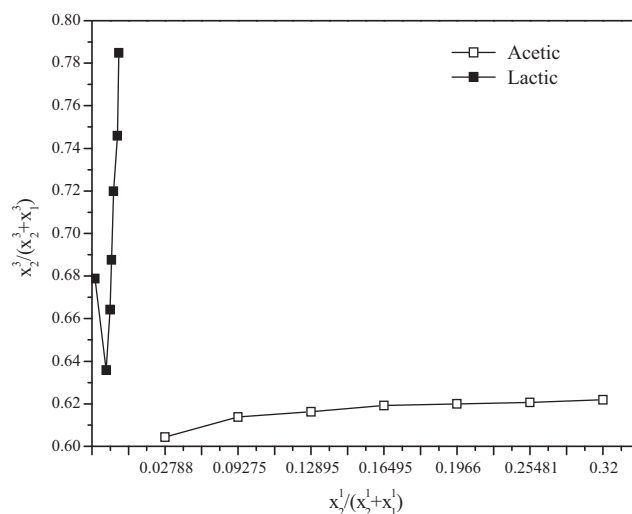
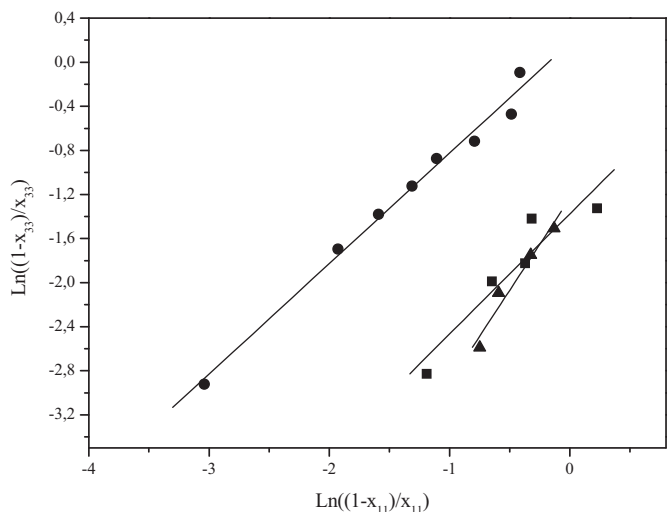
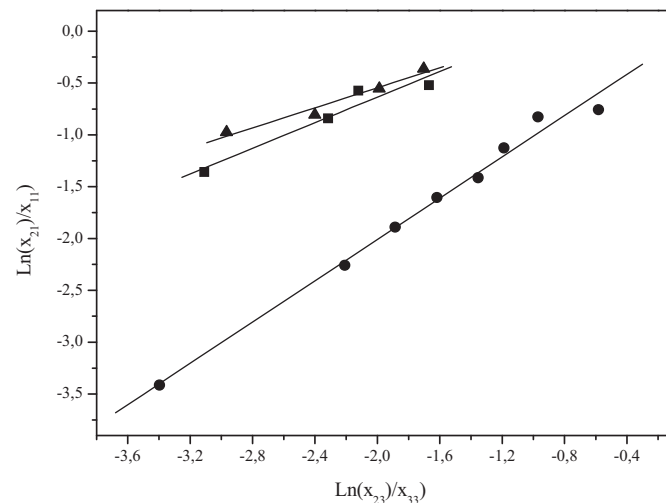


Fig. 8. Solvent-free basis selectivity diagram of systems for; \blacksquare – water–lactic acid–MIBK; \square – water–acetic acid–MIBK.

Table 5

The correlation coefficients and correlation factors for the Othmer–Tobias and Hand correlations.

System	Othmer–Tobias correlation			Hand correlation		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i> '	<i>b</i> '	<i>R</i> ²
Water–lactic acid–MIBK	−1.3764	1.0898	0.9406	0.5993	0.6175	0.9671
Water–acetic acid–MIBK	−1.1774	1.0024	0.9935	−1.3764	0.9961	0.9943
Water–acetic acid–dichloromethane	−1.2353	1.6683	0.9759	0.4222	0.4838	0.9822

**Fig. 9.** Othmer–Tobias plots of: \blacktriangle – water–acetic acid–dichloromethane; \bullet – water–acetic acid–MIBK; \blacksquare – water–lactic acid–MIBK ternary systems.**Fig. 10.** Hand plots of: \blacktriangle – water–acetic acid–dichloromethane; \bullet – water–acetic acid–MIBK; \blacksquare – water–lactic acid–MIBK ternary systems.**Table 6**The UNIQUAC structural parameters (*r* and *q*) for pure components.

Components	<i>r</i>	<i>q</i>
Water	0.9200	1.4000
Acetic acid	2.2023	2.0720
Lactic acid	5.27432	4.47617
Dichloromethane	2.2564	1.9880
Methyl isobutyl ketone	4.45959	3.9519

Table 7Calculated UNIQUAC and NRTL ($\alpha = 0.2$) tie-line values in mass fraction.

Water-rich phase (aqueous phase)						Solvent-rich phase (organic phase)					
<i>x</i> ₁		<i>x</i> ₂		<i>x</i> ₃		<i>x</i> ₁		<i>x</i> ₂		<i>x</i> ₃	
Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL
Water (1) + lactic acid (2) + MIBK (3)											
0.93704	0.93707	0.03902	0.03901	0.02395	0.02393	0.00547	0.00544	0.01154	0.01153	0.98300	0.98301
0.77719	0.77753	0.18638	0.18617	0.03644	0.0363	0.00937	0.00917	0.01599	0.01599	0.97487	0.97483
0.71988	0.72013	0.23669	0.2367	0.04344	0.04317	0.01391	0.01392	0.02754	0.02753	0.95854	0.95847
0.70130	0.70129	0.25261	0.25266	0.04609	0.04605	0.02376	0.02381	0.05241	0.05241	0.92379	0.92377
0.66842	0.66848	0.27928	0.27926	0.05230	0.05226	0.03873	0.03874	0.09948	0.09948	0.86181	0.86176
0.61552	0.61551	0.32622	0.32624	0.05826	0.05825	0.04145	0.04147	0.12169	0.12169	0.83684	0.83684
0.59457	0.59433	0.34488	0.34511	0.06444	0.06444	0.04813	0.04825	0.17579	0.17586	0.77571	0.77587
Water (1) + acetic acid (2) + MIBK (3)											
0.95865	0.93707	0.02729	0.03901	0.01406	0.02393	0.02092	0.00544	0.0319	0.01153	0.94692	0.98301
0.87558	0.77753	0.08972	0.18617	0.03470	0.0363	0.05702	0.00917	0.09066	0.01599	0.85256	0.97483
0.83246	0.72013	0.12322	0.23670	0.04432	0.04317	0.07466	0.01392	0.11991	0.02753	0.80542	0.95847
0.78959	0.70129	0.15620	0.25266	0.05420	0.04605	0.09123	0.02381	0.14842	0.05241	0.76061	0.92377
0.75360	0.66848	0.18437	0.27926	0.06204	0.05226	0.10887	0.03874	0.17763	0.09948	0.71345	0.86176
0.68711	0.61551	0.23490	0.32624	0.07799	0.05825	0.12271	0.04147	0.20072	0.12169	0.67652	0.83684
0.61802	0.59433	0.29072	0.34511	0.09125	0.06444	0.13339	0.04825	0.21935	0.17586	0.64714	0.77587
Water (1) + acetic acid (2) + dichloromethane (3)											
0.71981	0.7199	0.2366	0.23666	0.04359	0.04344	0.01379	0.01392	0.02727	0.02751	0.95863	0.95848
0.70124	0.70125	0.25267	0.25265	0.04609	0.0461	0.02381	0.0238	0.05243	0.0524	0.92379	0.92378
0.66835	0.66835	0.27915	0.27937	0.05251	0.05229	0.03863	0.03872	0.09923	0.09954	0.86183	0.86193
0.65579	0.61509	0.32355	0.32671	0.02065	0.0582	0.04766	0.04147	0.14156	0.12192	0.81382	0.83745
0.59427	0.59431	0.34509	0.34509	0.06453	0.06447	0.04822	0.04822	0.17584	0.17586	0.7759	0.77589

parameter of the NRTL equation, α was fixed at 0.2. The objective function developed by Sorensen [28] was used to optimize the equilibrium models. The objective function is the sum of the squares of the difference between the experimental and calculated data. The correlated results together with the experimental values for this ternary systems of (water–acetic acid–dichloromethane), (water–acetic acid–MIBK) and (water–lactic acid–MIBK) were plotted and are shown in Figs. 4–6. The observed results were also used

Table 8
UNIQUAC binary interaction parameters (Δu_{ij} and Δu_{ji}) and root-mean square deviation (RMSD) values for LLE data of the ternary systems at $T=294.15$ K.

$i-j$	Δu_{ij}	Δu_{ji}	RMSD
Water (1)+lactic acid (2)+MIBK (3)			
1-2	1436.95	-1182.796	4.654×10^{-2}
1-3	-1433.04	-1495.601	
2-3	2570.381	856.7449	
Water (1)+acetic acid (2)+MIBK (3)			
1-2	654.0567	-274.604	1.223×10^{-4}
1-3	-309.7263	434.0567	
2-3	500.9384	145.3568	
Water (1)+acetic acid (2)+dichloromethane (3)			
1-2	470.6745	-216.4809	2.884×10^{-2}
1-3	-293.4604	991.251	
2-3	970.6745	450.6745	

Table 9
NRTL ($\alpha=0.2$) binary interaction parameters (Δg_{ij} and Δg_{ji}) and RMSD values for LLE data of the ternary systems at $T=294.15$ K.

$i-j$	Δg_{ij}	Δg_{ji}	RMSD
Water (1)+lactic acid (2)+MIBK (3)			
1-2	-1433.04	-1182.796	4.657×10^{-2}
1-3	-1433.04	-1495.601	
2-3	2570.381	856.7449	
Water (1)+acetic acid (2)+MIBK (3)			
1-2	623.9883	-238.045	8.580×10^{-2}
1-3	802.9326	-238.6706	
2-3	2521.114	805.4741	
Water (1)+acetic acid (2)+dichloromethane (3)			
1-2	826.002	3504.39	2.24×10^{-2}
1-3	876.0508	-203.0645	
2-3	3504.399	3494.33	

to determine the optimum UNIQUAC (Δu_{ij}) and NRTL (Δg_{ij}) binary interaction energy between an $i-j$ pair of molecules or between each pair of compounds (Tables 8 and 9).

The quality of the correlation is measured by the root-mean square deviation (RMSD). The RMSD value was calculated from the difference between the experimental and calculated mass fractions according to the following equation:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2}{6n}} \quad (10)$$

where n is the number of tie-lines, x indicates the experimental mass fraction, \hat{x} is the calculated mass fraction, and the subscript i indexes components, j indexes phases and $k=1, 2, \dots, n$ (tie-lines).

The RMSD values in the correlation by UNIQUAC and NRTL models for the systems studied at $T=294.15$ K are also listed in Tables 8 and 9.

6. Conclusions

The experimental tie-line data of (water+acetic acid+dichloromethane), (water+acetic acid+methyl isobutyl

ketone) and (water+lactic acid+methyl isobutyl ketone) at $T=294.15$ K and atmospheric pressure. The UNIQUAC and NRTL models were used to correlate the experimental data. The UNIQUAC and NRTL interaction parameters were determined using the experimental liquid–liquid data. The NRTL model gives better prediction for (water–acetic acid–dichloromethane) and (water–acetic acid–MIBK) ternary systems whereas UNIQUAC is found to be more suitable for (water–lactic–MIBK) ternary. The RMSD values between observed and calculated mass percents for the systems water–lactic–MIBK, water–acetic acid–MIBK and water–acetic acid–dichloromethane were 4.654%, 1.223% and 2.884% for UNIQUAC and 4.657%, 8.580% and 2.24% for NRTL, respectively.

It is apparent from the separation factors and experimental tie-lines that MIBK is found to be preferable solvent for separation of acetic and lactic acid from aqueous solutions.

The combining homotopy continuation and genetic algorithms can be applied to predict liquid–liquid equilibrium and binary interaction parameters, respectively for other liquid–liquid systems as well as vapor–liquid systems.

References

- [1] J.M. Wardell, C.J. King, J. Chem. Eng. Data 23 (1978) 144–148.
- [2] J. Zigorá, D. Vandák, Š. Schlosser, E. Šturdik, Sep. Sci. Technol. 31 (1996) 2671–2684.
- [3] J. Zigorá, E. Šturdik, J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 24 (2000) 153–160.
- [4] T.M. Letcher, G.G. Redhi, Fluid Phase Equilib. 193 (2002) 123–133.
- [5] M. Bilgin, Ş.İ. Kirbaşlar, Ö. Özcan, U. Dramur, J. Chem. Thermodyn. 37 (2005) 297–303.
- [6] S. Çehreli, Fluid Phase Equilib. 248 (2006) 24–28.
- [7] L. Wang, Y. Cheng, X. Li, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 2171–2173.
- [8] S. Şahin, Ş. İsmail Kirbaşlar, M. Bilgin, J. Chem. Thermodyn. 41 (2009) 97–102.
- [9] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh Gilani, Kh. Bahrpaima, R. Sariri, J. Chem. Thermodyn. 42 (2010) 267–273.
- [10] T.L. Wayburn, J.D. Seader, Solution of systems of interlinked distillation columns by differential homotopy-continuation methods, in: A.W. Westerberg, H.H. Chien (Eds.), Foundations of Computer-aided Chemical Process Design, CACHE, Austin, TX, 1984.
- [11] T.L. Wayburn, J.D. Seader, Comput. Chem. Eng. 11 (1987) 7–25.
- [12] W.-J. Lin, J.D. Seader, T.L. Wayburn, AIChE J. 33 (1987) 886–897.
- [13] J.W. Kovach III, W.D. Seider, Comput. Chem. Eng. 11 (1987) 593–605.
- [14] A.E. DeGance, Fluid Phase Equilib. 89 (1993) 303–334.
- [15] A.C. Sun, W.D. Seider, Fluid Phase Equilib. 103 (1995) 213–249.
- [16] F. Jalali-Farahani, J.D. Seader, Comput. Chem. Eng. 24 (2000) 1997–2008.
- [17] J. Bausa, W. Marquardt, Comput. Chem. Eng. 24 (2000) 2447–2456.
- [18] J.J. Otero, J.F. Comesaña, J.M. Correa, A. Correa, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 898–901.
- [19] J.J. Otero, J.F. Comesaña, J.M. Correa, A. Correa, J. Chem. Eng. Data 46 (2001) 1452–1456.
- [20] D.F. Othmer, R.E. White, E. Trueger, Ind. Eng. Chem. 33 (1941) 1240–1248.
- [21] M. Govindarajan, P.L. Sabarathinam, Fluid Phase Equilib. 108 (1995) 269–292.
- [22] R.E. Treybal, Liquide Extraction, 2nd ed., Mc Graw-Hill, New York, 1963.
- [23] T.F. Othmer, P.E. Tobias, Ind. Eng. Chem. 34 (1942) 693–696.
- [24] D.B. Hand, Phys. Chem. 34 (1930) 1961–2000.
- [25] A. Bondi, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441–451.
- [26] A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, John Wiley and Sons Inc., New York, 1968.
- [27] T. Banerjee, M.K. Singh, R.K. Sahoo, A. Khanna, Fluid Phase Equilib. 234 (2005) 64–76.
- [28] J.M. Sorensen, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 1980.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة قاصدي مرباح ورققلة
كلية العلوم والتكنولوجيا وعلوم المسادة

Université Kasdi Merbah Ouargla
Faculté des Sciences et de la Technologie
et des Sciences de la matière

Premier Colloque International « Procédés & Environnement » PrEnv'11

ATTESTATION DE PARTICIPATION

Mme / Melle / Mr. : **Djemouai LAIADI** - Université Mohamed Kheider- Biskra -

a participé au **Premier Colloque International Procédés & Environnement (PrEnv'11)** organisé à Ouargla, le 12 et 13 avril 2011 et a présenté une communication Orale intitulée :

**ESTIMATION DES PARAMÈTRES INTERACTIONS PAR MÉTHODE INVERSE POUR
L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE AVEC RÉACTION CHIMIQUE**

Auteurs : **D. Laiadhi , A. Hasseine , M.Korichi, A. Merzougui**

P/Président du comité
Scientifique du colloque

عبد طليلي
مدير مركز البحوث والدراسات في علوم المسادة
بمختبر زيادة موسي



ESTIMATION DES PARAMETERES INTERACTIONS PAR METHODE INVERSE POUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE AVEC REACTION CHIMIQUE

D. Laiadi, A. Hasseine, A. Merzougui

hasseine@netcourrier.fr

Chemical Engineering Department, University Mohamed Khider- Biskra, Algeria

Résumé

Dans ce travail on présentera le modèle de transfert de matière, particulièrement pour le cas où plusieurs constituants sont mis en jeu en présence de plusieurs réactions chimiques complexes. Un grand nombre de théories de transfert de matière sont généralement utilisées pour l'élaboration d'un tel modèle. Cependant la loi de transfert de matière, la plus fréquemment utilisée pour ce genre est celle de Stefan-Maxwell.

La méthode inverse pour ce modèle est appliquée à l'estimation des paramètres d'interactions pour le système réactif.

Dans la littérature ouverte, les méthodes d'estimations pour ce problème sont souvent basées sur les modèles déterministes d'optimisation. Ces méthodes produisent des instabilités près d'un minimum local, exigeant inévitablement des informations sur les dérivés à chaque itération.

En conclusion, les résultats obtenus démontrent que le procédé d'optimisation proposé est très commode pour estimer les paramètres d'interactions pour ces systèmes.

Mots clés : modélisation, simulation, phénomènes de transfert, multiconstituants; système réactif, méthode inverse, algorithme génétique.

1. Les équations de M-S

1.1 Equations de Maxwell-Stefan pour les systèmes à plusieurs constituants

En s'inspirant des relations pour les systèmes binaires et ternaires, des relations valables pour les mélanges contenant plusieurs constituants peuvent être aussi dérivées, en écrivant la force motrice d_i , comme suit :

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{c_i D_{ij}} \quad (1)$$

1.2 Les systèmes électrolytes

L'étude de la diffusion dans les systèmes électrolytes nécessite un modèle de diffusion qui tient compte d'un potentiel électrique ou électrostatique. L'équation de Nernst-Planck permet de relier le flux molaire au gradient de potentiel électrique, selon la relation suivante :

$$N_i = -D_{in}^{\circ} \nabla c_i - c_i z_i D_{in}^{\circ} \frac{F}{RT} \nabla \phi + c_i u_n \quad (2)$$

Le premier terme à droite de l'égalité représente la diffusion des espèces moléculaires ou ioniques sous l'effet du gradient de concentration. Le deuxième terme représente la migration des espèces ioniques uniquement due au gradient de potentiel électrique qui peut exister même s'il n'y a pas un courant appliqué car la différence des charges électrique entre les ions induit un potentiel électrostatique.

Le dernier terme de l'égalité de l'équation (2) représente la convection créée par la vitesse des espèces présentes. Dans un système électrolyte la condition d'électroneutralité est exprimée comme suit :

$$\sum z_i \nabla c_i = 0 \quad (3)$$

On remarque d'après l'équation de Nernst-Planck, que la non idéalité du système n'est pas considérée. En utilisant les équations de Maxwell-Stefan, il faut avoir l'expression de la force motrice qui tient compte de l'effet du gradient de concentration et celui du potentiel électrostatique selon la relation suivante :