

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**

**Expérimentation et modélisation des  
équilibres entre les phases liquides  
(Application de l'équation NRTL)**

Présentée par :

**LABED Nadjoua**

Soutenue publiquement le .... /.... / 2018

**Devant le jury composé de :**

Mr. KORICHI Mourad	Pr	Président	Univ. OUARGLA
Mr. HASSEINE Abdelmalek	Pr	Rapporteur	Univ. BISKRA
Mr. MERZOUGUI Abdelkrim	MCA	Co-Rapporteur	Univ. BISKRA
Mr. MADANI Hakim	MCA	Examineur	Univ. BATNA

## *Remerciements*

Avant tout je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donnée la force pour achever cette thèse. Un grand Merci à mon encadreur HASSEINE Abdelmalek Professeur à l'Université Biskra et mon co-encadreur MERZOUGUI Abdelkrim Maitre de Conférences à l'université de Biskra, département de chimie industrielle. Je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour sa disponibilité, son encadrement précieux et son soutien quotidien qui ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Mourad KORICHI professeur à l'université d'Ouargla pour m'avoir fait un grand honneur et plaisir en acceptant de présider le jury.

Je remercie aussi Monsieur Hakim MADANI Maitre de Conférences à l'université de Batna pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail ;

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

**Résumé :**

L'étude des équilibres de phases des systèmes électrolytes et non-électrolytes est très importante dans le domaine de séparation. L'investigation dans ces types des mélanges ont été le sujet de beaucoup d'intérêt dans ces dernières années.

L'objectif de ce travail est double. Dans un premier temps il s'agit, en s'appuyant sur un travail expérimental pour déterminer les données d'équilibre entre phases liquides du système : {Eau(1) + 1-propanol(2) + hexane} et {Eau(1) + 1-Butanol et dichlorométhane (2) + sel} à 298K et 293K en respectives. Et le deuxième objectif, les résultats expérimentaux ont été analysés et exploités pour calculer de nouveaux paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques tels que : UNIQUAC, NRTL et *Extended-UNIQUAC*. Les valeurs optimales de ces paramètres ont été obtenues par une méthode d'optimisation.

**Mots clés :** expérimentale ; équilibre entre phases ; modélisation ; optimisation ; les équations de fermeture

---

## Abstract

The study of liquid-liquid equilibrium of electrolyte and no-electrolyte systems is very important for separations process. The investigations on these types of mixtures have been the subject of much interest in recent years.

The objective of this work is twofold; initially it is based on experimental work the liquid-liquid equilibrium data for the systems: {water(1) + 1-propanol(2) + hexane} et {water(1) + 1-butanol and dichlorométhane (2) + salt} at 298K and 293K respectively have been determined.

The second objective, the experimental data will be analyzed and used for the estimation of new interactions parameters of thermodynamic models such as UNIQUAC, NRTL and *Extended*-UNIQUAC . The optimal values of these parameters will be obtained by using optimization method.

**Keywords-** experimental, phase equilibrium, modeling, optimization, closure equations

---

## ملخص

إن دراسة نمذجة توازن الأطوار للأنظمة الكتروليتية و الغير الكتروليتية ذا أهمية كبيرة في ميدان عمليات الفصل. المساهمة في مجال هذا النوع من الأنظمة هو موضوع عدة اعمال بحثية خلال السنوات الأخيرة. هذه الأطروحة تحتوي على موضوعين أساسيين هما، أولاً تقوم بعمل تجريبي لاستنتاج بيانات تجريبية جديدة لتوازن الأنظمة الثلاثية (ماء+بروبانول 1+هكسان) و(ماء+بوتانول أو دكلوروميثان +ملح) عند درجة حرارة 293، 298 كلفن على التوالي. ثانياً القيم التجريبية المتحصل عليها تقوم بتحليلها و استخدامها لتقدير عناصر التداخل للنماذج الترموديناميكية من خلال استخدام طرق التحسين. الكلمات المفتاحية: تجرية، توازن الأطوار، نمذجة، التحسين، معادلات الغلق.

---

## **SOMMAIRE**

RESUMES	I
ABSTRACT	II
ملخص	III
SOMMAIRE	IV
NOMENCLATURE	IX
LISTE DES FIGURES	X
LISTE DES TABLEAUX	XIII
INTRODUCTION GENERALE	1
<b>CHAPITRE I : Extraction par solvant</b>	
I.1. DEFINITION DE L'EXTRACTION LIQ-LIQ	4
I.2. Principe de base de l'extraction par solvant	4
I.3. PROPRIETES D'UN SOLVANT	5
I.4. LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS D'EXTRACTION	7
I.4.1. Les avantages	7
I.4.2. Les inconvénients	8
I.5. LES PARAMETRES CARACTERISANT L'EFFICACITE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	8
I.5.1. Coefficient de distribution	8
I.5.2. Sélectivité	9
I.5.3. Facteur de séparation	10
I.6. DIAGRAMMES DE PHASE TERNAIRE ET PSEUDO-TERNAIRE	10
I.6.1. Règle des phases	10
I.6.2. Diagramme ternaire	11
I.6.3. Diagramme pseudo-ternaire	12
I.6.4. Type de diagrammes	13
I.7. Différentes méthodes d'extraction au solvant	15
I.7.1. Extraction à courant parallèle ou co-courant	15

I.7.2 Extraction à contre-courant	15
I.8. l'intensification de procédé d'extraction par solvant	16
I.9. Références bibliographiques du chapitre I	17

## **CHAPITRE II**

### **Revus bibliographique de l'équilibre entre phases**

II.1. Prédiction et optimisation des équilibres de phases liquides	19
II.2. Modélisation des équilibres entre les phases liquides	22
II.3. THEORIES DE L'EFFET DU SEL:	23
II.4. THEORIE DE DEBYE-HÜCKEL	24
II.4.1. Modeles Thermodynamiques pour Les systèmes Non Electrolytes	25
II-4.1.1. Modèles de Van Laar et de Margules	25
II.4.1.2. Modèle de Wilson	26
II.4.1.3. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)	27
II.4.1.4. Le Modèle UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL)	27
II.4.1.5. Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional- group Activity Coefficient)	27
II.4.2. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES ELECTROLYTES	28
II.4.2.1. Modèles Basés Sur NRTL	29
II.4.2.2. Modèles Basés Sur NRF	30
.4.2.3. Modèles Basés Sur l'Equation de Wilson	31
II.4.2.4. Modèles Basés Sur UNIQUAC	31
II.4.2.5. Modèles Basés Sur UNIFAC	32
II.5. Références citées dans le chapitre II	33

## **Chapitre III**

### **Modélisation des équilibres de phases liquides**

III.1. Concepts et définitions thermodynamiques	38
III.1.1. Potentiel chimique et l'enthalpie libre	38
III.1.2. Condition d'équilibre liquide-liquide	39
III.1.3. Activité chimique et coefficient d'activité	40
III.1.4. Activité chimique des électrolytes	41
II.1.5. La séparation de phases	41
II.1.6 Condition d'équilibre liquide-liquide	44
III.2. Modélisation des équilibres entre phases liquides par les modèles NRTL,	46

---

UNIQUAC et Extended-UNIQUAC	
II.2.1. Forme générale du modèle NRTL pour les solutions non électrolytiques	47
III.2.2. Forme générale du modèle UNIQUAC pour les solutions non électrolytiques	50
III.2.3. Forme générale du modèle Extended-UNIQUAC pour les solutions électrolytiques	52
III.2.4. Choix du modèle	53
III.3. Estimation des paramètres d'interaction binaire du NRTL, UNIQUAC et Extended- UNIQUAC	53
III.3.1. Les équations de fermetures (closuers equations)	54
III.4. Test du modèle - Prédiction des équilibres ternaires	54
III.5. Références citées dans le chapitre III	55

## **CHAPITRE IV**

### **Matériels et méthodes expérimentales**

IV.1. Produits utilisés	57
IV.2. Appareillages	58
IV.3. Technique expérimentale	58
IV.3.1. pour le système non-électrolyte Eau(1)+1-Propanol(2)+Hexane(3) à 25°C.	58
IV.3.1.1. Courbe d'étalonnage	58
IV.3.1.2. Détermination de la courbe binodale	59
IV.3.1.3. détermination des droites d'équilibres (Tie-Line)	59
IV.3.2. pour le système électrolyte Eau(1)+1-butanol /dichlorométhane(2)+sel(3)	60
IV.3.2.1. Les courbes d'étalonnage	60
IV.3.2.2. Détermination des droites d'équilibres	61
IV.4. Références bibliographiques de chapitre IV	63

## **CHAPITRE V**

### **DISCUSSION DES RESULTATS**

V.1 Introduction	64
V.2 Résultats expérimentaux	64
V.2.1 Etude du système ternaire Eau(1)+1-propanol(2)+hexane(3)	64
V.2.1.1. Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide	66
V.2.1.1.1. Le coefficient de distribution ou de partage	66

---

V.2.1.1. 2. Facteur de Sélectivité(S)	67
V.2.1.1.3. Fiabilité des données d'équilibres	69
V.2.2. Etude du système ternaire Eau(1) +solvant(2) +sel(3)	71
V.2.2.1. Equilibre Liquide-Liquide du System Eau-1-Butanol-SEL	71
V.2.2.1. 1. Distribution de sel	71
V.2.2.1. 2. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+1-butanol	71
V.2.2.1. 3. Présentation des données d'équilibre dans le diagramme triangulaire	74
V.2.2.2. Equilibre liquide-liquide du system Eau-DCM-SEL à 293K	77
V.2.2.2.1. Distribution de sel	77
V.2.2.2.2. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+Dichloromethane	77
V.3. Partie théorique	80
V.3. 1. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL et UNIQUAC	80
V.3. 2. Test de l'algorithme	80
V.3. 2. 1. Critères de performance	81
V.3. 2. 2. le nombre maximal d'itération (Itérations)	82
V.3. 2. 3. Le nombre de fonction évaluation NFE	83
V.3. 2. 4. L'effet de l'élimination des paramètres d'interaction	89
V.3. 3. Estimation des paramètres d'interaction pour le système ternaire Eau+1-Propanol+Hexane à 298K	90
V.3. 4. Estimation des paramètres d'interaction pour le système ternaire Eau+1-butanol et dichlorométhane+sel	91
V.4. Références bibliographiques du chapitre V	95
CONCLUSION GENERALE	96
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

## NOMENCLATURE

A, A'	Paramètre d'interaction binaire	[J/mol]
A <sub>k</sub>	Surface de Van der Waals du groupement k	
a <sub>i</sub>	Activité du composé i	
G	Enthalpie libre de Gibbs	[J]
G <sub>ij</sub>	Paramètre d'énergie	
F	Fonction objective	(-)
g <sup>ex</sup>	L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel	
U	énergie totale du système	
H	Enthalpie molaire du système	[J.mol <sup>-1</sup> ]
S	entropie du système	[J.K <sup>-1</sup> ]
T	température du système	[K]
V	volume du système	[m <sup>3</sup> ]
n	Nombre de mole	[mole]
R	constante des gaz parfaits	[J/mol.K]
N <sub>c</sub>	nombre de constituants	(-)
x	Fraction molaire	(-)
c	concentration molaire	[Mol/L]
m	concentration molale	[mol/kg]
N <sub>c</sub>	Nombre de constituant	(-)
N <sub>b</sub>	Nombre de binodale ou conodale	(-)
N <sub>p</sub>	Nombre de phase	(-)
p <sub>m</sub>	Probabilité de mutation	(-)
p <sub>c</sub>	Probabilité de croisement	(-)
l <sub>i</sub>	paramètre relatif au constituant i	
r <sub>i</sub>	Paramètre volumique du modèle UNIQUAC pour le composé i	

$q_i$	Paramètre surfacique du modèle UNIQUAC pour le composé i	
$Q_k$	Paramètre surfacique pour le groupement k	(-)
$R_k$	Paramètre volumique pour le groupement k	(-)
$V_k$	Volume de Van der Waals du groupement k	[cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
z	Nombre de coordination	(-)
W	est le facteur de poids	(-)
	<b>Lettres grecques</b>	
$\alpha_{ij}$	Paramètre du modèle NRTL	(-)
$v_k^i$	Nombre de groupement fonctionnel de type k dans la molécule i	(-)
$\phi$	coefficient de fugacité	(-)
$\gamma$	coefficient d'activité	(-)
$\mu$	potentiel chimique	(J/mol)
$\phi_i$	Fraction volumique du composé i	(-)
$\theta_i$	Fraction surfacique moléculaire du composé i	(-)
	<b>Abréviations</b>	
<i>NRTL</i>	Non-Random, Two-Liquids	(-)
UNIQUAC	Universal quasi chemical model	(-)
cal	Calcul	(-)
Exp	Expérimentale	(-)
RMSD	Root Mean Square Deviation	(-)
GA, AG	Algorithme génétique (genetic algorithm)	(-)
NMS, SNM	Nelder-Mead-Simplex	(-)
RS, SA	Recuit simulé (simulated annealing)	(-)
HSA	La méthode d'harmonie (Harmony search algorithm)	(-)
APF	algorithme de pollinisation des fleurs	(-)
APFM	algorithme de pollinisation des fleurs modifié	(-)



## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.</b>	schéma d'un bac mélangeur décanteur	05
<b>Figure I-2</b>	Courbes de partage ou de distribution	09
<b>Figure I-3</b>	Diagramme triangulaire	11
<b>Figure I-4</b>	Détermination de la composition d'un mélange M : Méthode des perpendiculaires.	12
<b>Figure I-5</b>	diagramme ternaire de type I	14
<b>Figure I-6</b>	diagramme ternaire de type II.	14
<b>Figure I-7</b>	diagramme ternaire de type 0	15
<b>Figure I.8</b>	Schéma de l'extraction à un étage	15
<b>Figure I.9</b>	Schéma de l'extraction à trois étages	15
<b>Figure I.10</b>	Schéma du principe de l'extraction continue à contre-courant.	16

### Chapitre III

<b>Figure III.1</b>	Représentation de $G_m$ pour un mélange idéal.	43
<b>Figure III.2</b>	Représentation de $G_m$ pour un mélange non idéal	43
<b>Figure III.3</b>	Cellule élémentaire d'un mélange à « n » constituants	47

### Chapitre IV

<b>Figure IV.1</b>	Courbes d'étalonnage pour le système Eau/ 1-Propanol /Hexane à 298K	59
<b>Figure IV. 2</b>	Courbes d'étalonnage pour le système binaire Eau+ 1-butanol à 298.15K	61
<b>Figure IV. 3</b>	Courbes d'étalonnage pour le système binaire Eau+dichlorométhane à 293.15K	62

### Chapitre V

<b>Figure V.1</b>	courbe de miscibilité et Tie-line du système Eau+1-Propanol+Hexane à 25°C	65
<b>Figure V.2</b>	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau (1)+1-Propanol(2) +Hexane(3), à 298K	68
<b>Figure V.3</b>	Evolution des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau(1)+1-Propanol(2) +Hexane(3), à 298K.	68
<b>Figure V-4</b>	Corrélation d'Othmer-Tobias.	70
<b>Figure V-5</b>	Corrélation de Hand.	70
<b>Figure V-6</b>	Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le Système binaire, Eau +1-butanol à 298K.	71

<b>Figure V-7</b>	Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire : Eau +1-butanol à 298K.	72
<b>Figure V-8</b>	'Salting-out' efficacité pour le système Eau +1-butanol à 298K	73
<b>Figure V-9</b>	'Salting-out' efficacité pour le système Eau +1-butanol	73
<b>Figure V-10</b>	Les données d'équilibres (conodales) du système Eau/1-butanol/NaCl	75
<b>Figure V-11</b>	Les données d'équilibres (conodales) du système Eau/1-butanol/KCl	76
<b>Figure V-12</b>	Les données d'équilibres (conodales) du système Eau/1-butanol/LiCl.	76
<b>Figure V.13</b>	Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau +DCM à 293K	77
<b>Figure V.14</b>	Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire : Eau +DCM à 293K.	78
<b>Figure V.15</b>	'Saltin-out' efficacité pour le système Eau +DCM, à 293K	78
<b>Figure V.16</b>	Fonction objective vs. Nombre d'itérations, pour les mélanges: a) eau+ acide levulinic + diméthyle succinate à 298 K et b) palm oil + acide palmitique + éthanol + eau à 318.2 K.	82
<b>Figure V.17</b>	Fonction objective vs. NEF, pour les mélanges: a) eau+ acide levulinic + diméthyle succinate à 298 K et b) palm oil + acide palmitique + éthanol + eau à 318.2 K.	83
<b>Figure V.18</b>	Comparaison entre les valeurs de RMSD pour les mélanges: a) eau + acide levulinic + diméthyle succinate à 298.15K, b) eau+ acide levulinic + glutarate a 298.15K, c) palm oil + acide palmitique + éthanol + eau a 318.2 K and d) limonène + carvone + éthanol + eau a 298.2 K.	84
<b>Figure V.19</b>	Comparaison entre les algorithmes d'optimisation en terme de RMSD pour les mélanges: a) eau + acide levulinic + diméthyle succinate à 298.15 K, b) eau + levulinic acide + glutarate à 298.15 K, c) palm oil + acide palmitique + éthanol + eau à 318.2 K and d) limonène+ carvone + éthanol + water a 298.2 K.	85
<b>Figure V.20</b>	Comparaison entre les algorithmes d'optimisation en terme de NEF pour les mélanges: a) eau + acide levulinic + diméthyle succinate à 298.15 K, b) eau + levulinic acide + glutarate à 298.15 K, c) palm oil + acide palmitique + éthanol + eau à 318.2 K and d) limonène+ carvone + éthanol + water a 298.2 K.	85-86
<b>Figure IV-21</b>	Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +1-propanol(2) + hexane(3)} à T= 298K.	91
<b>Figure V-22</b>	Diagramme de phase LLE pour le système Eau+1-Butanol+KCl à 298K.	93
<b>Figure V-23</b>	Diagramme de phase LLE pour le système Eau+1-Butanol+NaCl à 298K	93
<b>Figure V-24</b>	Diagramme de phase LLE pour le système Eau+1-Butanol+LiCl à 298K.	94

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **Chapitre IV**

Tableau IV.1	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés	57
Tableau IV.2	Miscibilité des différents constituants dans l'eau .	58
Tableau IV.3	solubilité des différents constituants dans l'eau.	60

### **Chapitre V**

Tableau V.1	Données expérimentales de l'isotherme de miscibilité du système ternaire {eau (1) +1-Propanol (2) + Hexane (3)} à T= 298.15 K.	65
Tableau V.2	les droites d'équilibres (Tie line) du système ternaire {eau (1) +1-Propanol (2) + Hexane (3)} à T= 298.15 K.	66
Tableau V.3	Coefficient de distribution(D) et la sélectivité (S) du système : {Eau(1) +1-Propanol(2) +Hexane(3)} à 298K.	67
Tableau V.4	Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour les systèmes ternaire {Eau(1) +1-propanol(2) +hexane(3)} à T= 298.15K	69
Tableau V.5	Données d'équilibre pour le système Eau/1-butanol/NaCl à 298K	74
Tableau V.6	Données d'équilibre pour le système Eau/1-butanol/KCl à 298K	74
Tableau V.7	Données d'équilibre pour le système Eau/1-butanol /LiCl à 298K.	75
Tableau V.8	Mélanges ternaires et quaternaires pour testé l'algorithme.	80
Tableau V.9	les scénarios possibles pour l'évaluation des algorithmes.	81
Tableau V.10	Les paramètres d'interaction de NRTL et les valeurs de RMSD pour les différents systèmes ternaires étudiés	86
Tableau V.11	Les paramètres d'interaction d'UNIQUAC et les valeurs de RMSD pour les différents systèmes ternaires étudiés.	87
Tableau V.12	Les paramètres d'interaction de NRTL et les valeurs de RMSD pour les différents systèmes quaternaires étudiés.	88
Tableau V.13	Les paramètres d'interaction d'UNIQUAC et les valeurs de RMSD pour les différents systèmes quaternaires étudiés.	88

Table V.14	Résultats de l'identification des paramètres dans des systèmes ternaires et quaternaires sélectionnés en utilisant FPA-C et de MFPA-C avec différents élimination	89
Tableau V.15	Les paramètres d'interaction et les valeurs de RMSD pour le système ternaire {eau (1) + 1-propanol (2) + hexane (3)} à T=298 K.	90
Tableau V.16	Paramètres d'interactions de modèle Extended-UNIQUAC	92

# **Introduction générale**

---

## **Introduction générale :**

L'étude de l'équilibre entre phases liquides(ELL), liquide-vapeur(ELV) et liquide-solide(ELS) est une grande importance dans le domaine des procédés et surtout dans le domaine des opérations unitaires (Distillation, Extraction par solvant, absorption, cristallisation,...)[1,2].

Le procédé d'extraction liquide-liquide ou par solvant est basés sur la différence de solubilité entre les composés présents dans un mélange multi-composés, donc ce procédé un meilleur choix pour la séparation par rapport les autres procédé et son avantage réside dans sa simplicité, procédé non énergétique, sa haute de performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés [3,4]. Par conséquent, des travaux de recherche sont constamment élaborés, touchant les aspects : expérimental et modélisation de l'équilibre entre les phases liquides.

L'objectif de la thèse est double. Dans un premier temps il s'agit, en s'appuyant sur un travail expérimental au laboratoire, pour déterminer des données de l'équilibre liquide-liquide de deux types de systèmes ; électrolytes et non-électrolytes. Le procédé expérimental basé sur la méthode de point trouble pour le système non-électrolyte {Eaux(1)+1-Propanol(2)+Hexane(3) à 298K} et pour le système électrolyte {Eau(1)+1-Butanol ou Dichlorométhane(2) + sel(3) à 298 et 293K respectivement}, le procédé expérimental est simple basé sur l'évaporation du sel dans le mélange ensuite mesuré l'indice de réfraction du mélange binaire des solvants. Le deuxième objectif, les résultats d'équilibre obtenus seront analysés et utilisés pour déterminer les paramètres d'interactions des modèles thermodynamiques tels que : UNIQUAC, NRTL pour le système non-électrolyte et le modèle Extended-UNIQUAC pour les systèmes électrolytes. Les valeurs optimales de ces paramètres seront obtenues par le biais de méthodes d'optimisations avec contraintes (les équations de fermetures ou *closure equations*).

Le travail présenté dans cette thèse sera organisé de la manière suivante :

Après cette introduction générale qui donne déjà une idée sur l'importance et l'intérêt du sujet, une étude bibliographique sur le procédé d'extraction liquide-liquide est rapportée. Des définitions et les principes de ce procédé sont aussi décrits dans le chapitre I.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Une étude bibliographique sur les équilibres entre phases liquides ainsi que la modélisation thermodynamique de ce phénomène est rapportée. Les différentes théories de l'effet de sel sur l'équilibre et les différents travaux concernant la prédiction de l'équilibre liquide-liquide sont aussi décrites dans le chapitre II.

Le chapitre III, présente une représentation théorique concernant les équilibres de phase thermodynamiques liquide-liquide utilisés dans ce travail avant d'introduire la modélisation des solutions par le biais du modèle NRTL, UNIQUAC et Extended-UNIQUAC.

Le quatrième chapitre, mentionne les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre pour différents systèmes étudiés. Le cinquième et dernier chapitre présente tous les résultats expérimentaux et ceux relatifs à la simulation de l'équilibre entre phases liquides des systèmes électrolytes et non électrolytes, ainsi que leur discussion.

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

## Références citées dans l'introduction

- [1] Guor-Shiarn SHYU., Studies of methods used in phase equilibrium calculations, Phd Thesis, Texas A&M Universty (1995).
- [2] Jens m. Sørensen et al., Fluid Phase Equilibria, 3 ,(1979), 47-82.
- [3] J. C. Godfrey and M. J. Slater, Eds. Liquid-Liquid Extraction Equipment. J. Wiley & Sons, Chichester (1994).
- [4] A. Robins and R. W. Cusack. Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment. Perry's Chemical Engineers.

# **CHAPITRE I**

## **Extraction par solvant**

---

# Chapitre I

## Extraction par solvant

---

### I.1. DEFINITION DE L'EXTRACTION LIQ-LIQ :

L'extraction par solvant ou liquide-liquide constitue une opération de séparation fondamentale en génie des procédés. C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs composés d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles ou partiellement miscible. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré [1].

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour:

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, TBX) ;
- La séparation azéotropique ;
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques) ;
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

### I.2. Principe de base de l'extraction par solvant :

L'extraction liquide – liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs). La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifuge.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre [2,3].

Les vitesses de l'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande, l'agitation du milieu a pour effet augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

La séparation ou décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre. Les émulsions stables, c'est-à-dire qui ne présentent pas de phénomène de coalescence sont à proscrire [4].

Il est possible de résumer le procédé d'extraction par solvant le plus souvent en deux étapes principales complémentaires:

- ❖ La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- ❖ Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champs électrique...etc. [1].

Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur représenté sur la figure (I.1) [2].

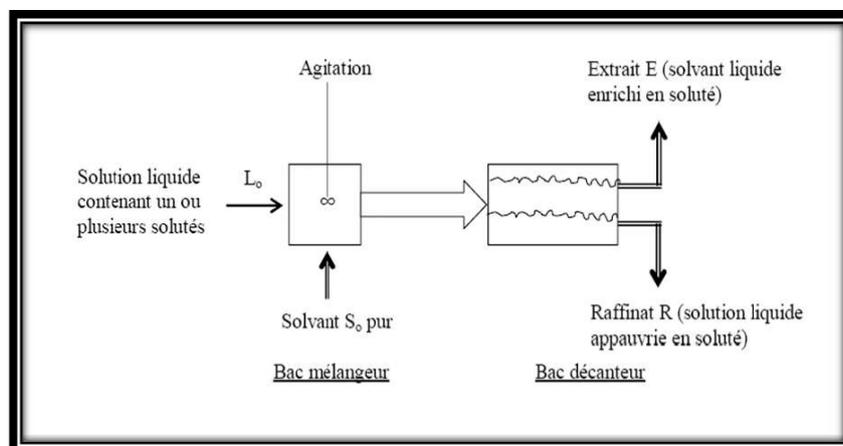


Figure I.1. schéma d'un bac mélangeur décanteur.

### I. 3. PROPRIETES D'UN SOLVANT :

Le choix de solvant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que solvant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer [5- 8] :

- ❖ Un fort coefficient de distribution indique une affinité importante du solvant pour le soluté, affinité qui permet de diminuer les rapports solvants/alimentation.
- ❖ Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- ❖ Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un 2<sup>ème</sup> élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de solvant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).
- ❖ Une viscosité faible (moins que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.
- ❖ Une stabilité physico-chimique, solvant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- ❖ La toxicité et l'inflammabilité du solvant sont des considérations importantes, au plan de l'hygiène et de la sécurité du travail.
- ❖ La volatilité du solvant doit être prise en considération. Seuls les solvants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- ❖ La corrosivité du solvant peut conduire à des problèmes par rapport aux matériaux de construction. Les vitesses de corrosion doivent être déterminées si celle-ci a une chance de survenir.

- ❖ Un solvant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.

Théoriquement, un solvant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (solvant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second solvant ou de diluant.

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique.

#### **I.4. LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS D'EXTRACTION :**

##### ***I.4.1. Les avantages :***

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages: c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement des quantités importantes de substance que pour des traces infimes.

Aussi on peut citer autres avantages:

- Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite; exemple: séparation (paraffiniques/aromatiques) dans l'industrie pétrolière.
- Sélectivité, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie).
- Des produits thermosensibles peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple : production de vitamines).
- Cas des produits lourdes et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses. Dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans des effluents aqueux.

### *I.4.2. Les inconvénients:*

Egalement, des problèmes sont provoqués par l'extraction liquide-liquide sont:

- Comportement non idéal.
- dissolution d'une phase dans l'autre.
- saturation d'un soluté dans une phase.
- réaction d'un soluté avec une phase.
- modification des conditions physico-chimiques (ex: T).

## **I.5. LES PARAMETRES CARACTERISANT L'EFFICACITE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

### **I.5.1. Coefficient de distribution**

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité du soluté dans le diluant et dans le solvant. Le partage d'un soluté entre la phase aqueuse et la phase organique est mesuré par le coefficient de partage ou de distribution qui se définit comme le ratio de la concentration totale en soluté dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse à l'équilibre [9].

Le coefficient de distribution  $d_i$  ( $i = 1$  pour l'eau et  $i = 2$  pour l'acide carboxylique) est calculé par [10,11]:

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

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

On peut déterminer le coefficient de distribution expérimentalement pour chaque équilibre. La courbe  $y = f(x)$  est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases (extrait et raffinat). Elle est dénommée diagramme de distribution (ou de partage) et présente l'une des formes de la Figure (I-2).

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant [12].

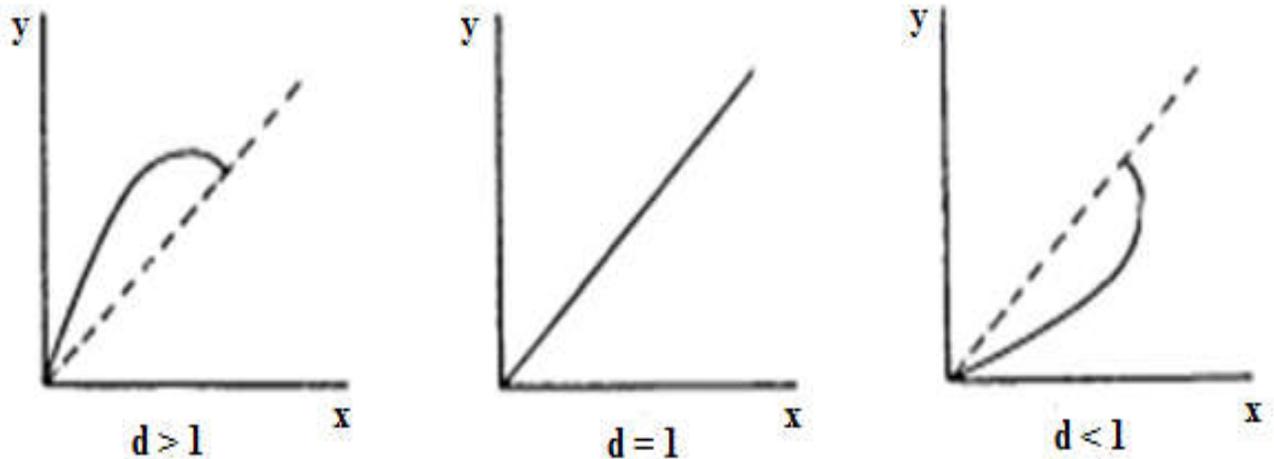


Figure I-2 : Courbes de partage ou de distribution.

### I.5.2. Sélectivité

Afin de connaître le comportement du solvant vis-à-vis du soluté A et du diluant B, on étudie la répartition relative de ces deux substances entre les deux phases en équilibre. On appelle sélectivité le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant [13]:

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \quad (\text{II.2})$$

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

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

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

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

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

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

### I.5.3. Facteur de séparation

Dans le cas où l'on cherche à choisir un solvant pour séparer un soluté, on doit prendre également en compte la sélectivité pour le solvant 2 par rapport à celle du solvant 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation  $\beta$  qui représente par [14,15]:

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

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

## I.6. DIAGRAMMES DE PHASE TERNAIRE ET PSEUDO-TERNAIRE

### I.6.1. Règle des phases :

L'équilibre des phases est régi par une loi très importante due à W.GIBBS (1878) et que l'on connaît sous le nom de règle des phases. Cette règle se rapporte à l'équilibre des différentes masses homogènes constituant le système physique [16]:

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

V: Le nombre de degrés de liberté.

C: Le nombre de constituants indépendants.

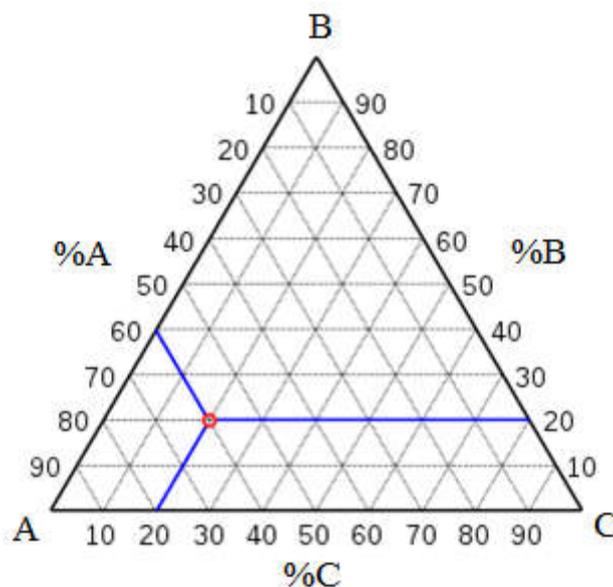
$\varphi$ : Le nombre des phases.

Dans le cas typique de l'extraction liquide-liquide on a deux phases liquides et trois constituants (solvant, soluté, diluant), aussi, selon la règle des phases les systèmes ternaires présentent donc, trois degrés de liberté. C'est-à-dire que le système est caractérisé par trois paramètres indépendants, ces paramètres sont : la température, la pression et la composition des constituants du système. Dans le cas où la température et la pression sont constantes, le système sera caractérisé par une seule variable c'est la composition (concentration) de l'un de ses constituants [15].

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

### I.6.2. Diagramme ternaire

Le diagramme triangulaire est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires, sur lequel chaque sommet est relatif à l'un des constituants purs et chaque côté à l'un des binaires. L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions [17].



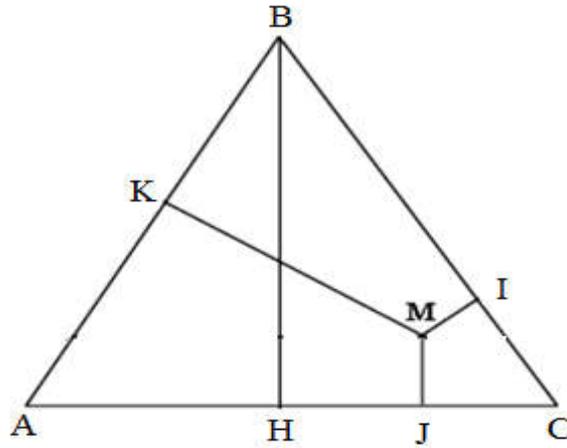
**Figure I-3 :** Diagramme triangulaire.

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

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

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

Dans le triangle équilatéral ABC, la somme des trois distances du point M aux trois côtés ne dépend pas de la position du point M dans ce triangle, et qu'elle est égale à la hauteur AH de ce triangle (figure) c'est la méthode des perpendiculaires [18].



**Figure I-4:** Détermination de la composition d'un mélange M : Méthode des perpendiculaires.

$$MI + MJ + MK = AH$$

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

$$MI + MJ + MK = 1$$

Et :

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

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

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

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

### I.6.3. Diagramme pseudo-ternaire

Dans les systèmes ternaires, l'un des composants peut être considéré comme un solvant, alors que dans les systèmes pseudo-ternaires en général un mélange de deux composants est considéré comme un solvant mixte [19].

La représentation d'un système à quatre constituants exige un diagramme spatial, par exemple tétraédrique. En pratique, dans la plupart des cas, il est possible de grouper les constituants selon leurs propriétés chimiques et de considérer le mélange complexe comme un mélange de groupes dont le nombre est limité, ce qui permet de se ramener à des systèmes ternaires.

#### I.6.4. Type de diagrammes

À température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux [13]. On a les types de mélange suivants :

- **Diagramme de type I :**

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

Le point P ou point critique correspond à des compositions identiques des phases supérieure et inférieure, telles que tous les coefficients de partage deviennent égaux à 1, le système est alors très proche de l'état monophasique [20].

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/Acide propionique/Cyclohexanone, respectivement A/B/C [21].

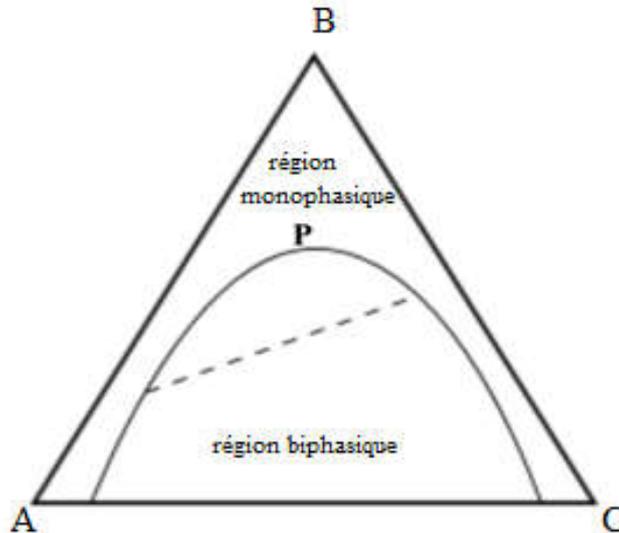


Figure I-5 : diagramme ternaire de type I.

- **Diagramme de type II :**

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

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/2-butanol/1-heptanol, respectivement A/B/C [22].

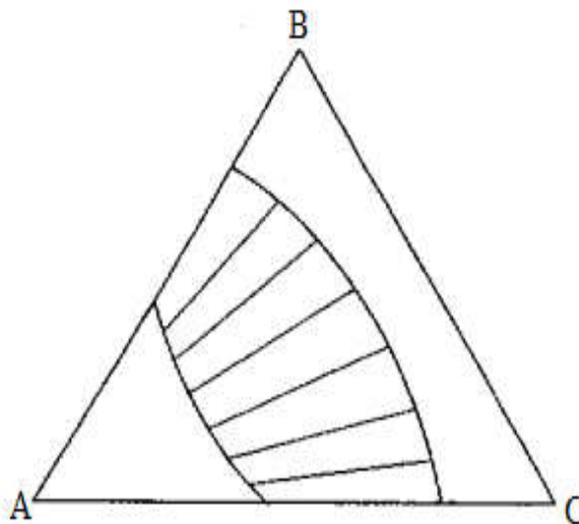


Figure I-6 : diagramme ternaire de type II.

- **Diagramme de type 0 :**

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

La figure ci-dessous présente ce type de diagramme :

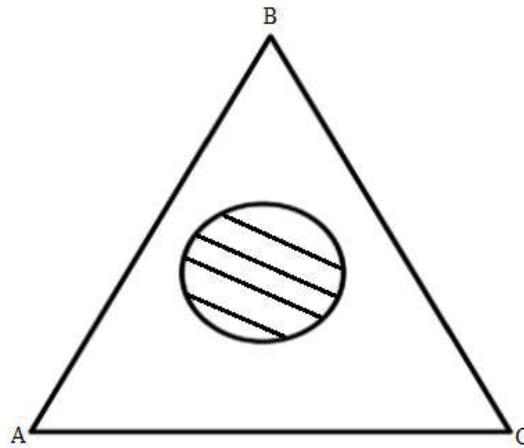


Figure I-7 : diagramme ternaire de type 0.

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

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

**I.7. Différentes méthodes d'extraction au solvant :**

Il existe deux méthodes d'extraction au solvant :

**I.7.1. Extraction à courant parallèle ou co-courant :** cette technique à son tour se divise en deux techniques ; extraction simple contact (un étage) ou à contact multiple (n étages) :

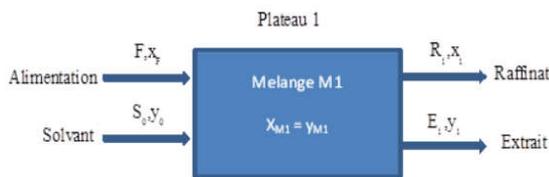


Figure I.8 : Schéma de l'extraction à un étage

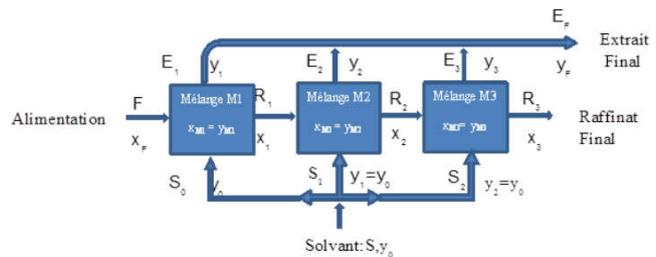


Figure I.9 : Schéma de l'extraction à trois étages

**I.7.2 Extraction à contre-courant :**

Selon le mode d'écoulement des liquides, deux types de contre-courant sont à considérer ;

1. Le contre-courant à contact discontinu qui correspond au fonctionnement d'une suite discontinue d'étages de contact.
2. Le contre-courant à contact continu qui est obtenu dans les appareils de remplissage type colonne, les deux phases s'écoulent en restant toujours en contact [23,24].

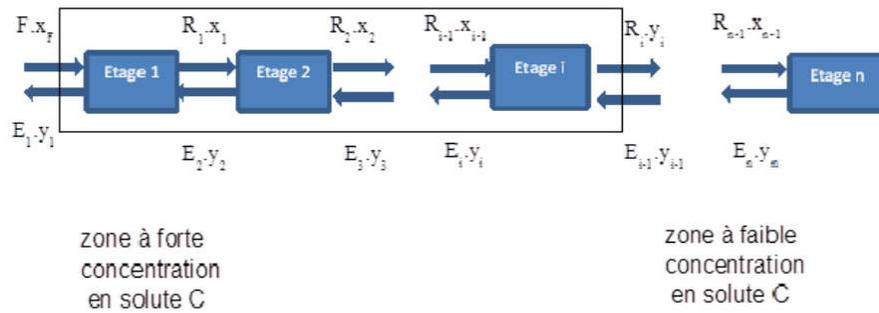


Figure I.10 : Schéma du principe de l'extraction continue à contre-courant.

### I.8. l'intensification de procédé d'extraction par solvant :

Les principaux développements récents dans le domaine de l'extraction sont :

- 1- L'extraction par fluide supercritique (EFS) ;
- 2- L'utilisation de garnissages structurés, pour accroître la capacité de l'extracteur;
- 3- Des contacteurs à membranes permettant des rapports solvant/alimentation plus faibles;
- 4- Utilisation des nouveaux solvants (liquides ioniques) ;
- 5- Utilisation des micro-extracteurs (faible volume/grande surface de contacte) ;
- 6- Une nouvelle modélisation du transfert de masse et de l'hydrodynamique basée sur la résolution de l'équation de bilan de population, pour prévoir les performances dans les colonnes à plateaux et à garnissage;
- 7- Des nouveaux logiciels spécifiques se basent sur les méthodes de contribution de groupes, pour aider à la sélection du solvant ou pour la prédiction de l'équilibre entre phases (LL, LV, LLV, LS, LLS).

**I.9. Références bibliographiques du chapitre I**

- [1] Lo, T.C.; Baird M.H.I., and Hanson, C., Handbook of Solvent Extraction, John Wiley & Sons, New York, NY USA, 1983.
- [2] PIERRE WUITHIER. Raffinage et génie chimique, Tome II. Edition TECHNIP 1972, PARIS.
- [3] René Rhode, « Extraction liquide-liquide », Cours, Lycée Pradeau La Sède Tarbes, 1998, p.2-5.
- [4] Stanley M. Waals, « Chemical Process Equipements-Selection and Design », Ed. Elsevier, 1990, p.483-485.
- [5] J. P. wauquier, « le raffinage de pétrole : procédés de séparation », tome 2, Ed. Technip, 1998, p.65-67.
- [6] M. Arnaud Buch, « Etude Thermodynamique et Cinétique de L'extraction Liquide- Liquide du Nickel(II) par la 2-Ethylhexanal Oxime et un mélange de 2- Ethylhexanal Oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) these de Doctorat, Université Paris 6, 2001.
- [7] Jimmy L. Humphrey, George E. Keller II, « Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement », Ed. Dunod, 2001, p.105-108, 112-114.
- [8] CUSACK RW. Solve Waste Water Problems with Liquid/Liquid Extraction, Chem Eng Prog 1996; April: 56-63.
- [9] Ka Ho YIM, Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches, Thèse Doctorat, Ecole Centrale Paris, 2013
- [10] D. Ozmen, U. Dramur, B. Tatli, Liquid-liquid equilibria of propionic acid-water-solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15 K. J. Chem. Eng, 2: 647-657, 2004.
- [11] Mohsen-Nia M, Modarress H, Mohammad Doulabi FS, Quaternary liquid-liquid equilibria for systems of {(water+methanol or ethanol) + m-xylene+n-dodecane}. Fluid Phase Equilibria, 239:1-7, 2006.
- [12] D. Nogueira, Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse,

- 2005.
- [13] Emilian. Koller. Aide-mémoire, Génie chimique, 3e édition, DUNOD, Paris, p 202, 2009.
- [14] T. Wongsawa, M. Hronec, T. Sotak, Ternary (liquid-liquid) equilibrium data of furfuryl alcohol with organic solvents at  $T = 298.2$  K: experimental results and thermodynamic models. *Fluid Phase Equilibria*, 365: 88-96, 2014.
- [15] 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.
- [16] Jordan S, Moshiri B, Durand R, Automation of Liquid-liquid extraction using phase boundary detection. *JALA*: 7(1):74–77, 2002.
- [17] J.P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib, M. Stambouli, « Techniques de l'ingénieur », Génie des Procédés, J1073.
- [18] H. Bernard, P. Philippe, Techniques de L'ingénieur, M 76, 1999.
- [19] S. Doshman ziari, Kh. Bahrpaima, Z. Sharafi, (Liquid + liquid) equilibria of quaternary systems containing water, phosphoric acid, dichloromethane and 1,2-dichloroethane. *J. Chem. Thermodynamics*, 68: 327–331, 2014.
- [20] D. Mesnil, La chromatographie de partage centrifuge : définition, application à lissoclinum bistratum, comparaison avec la chromatographie liquide basse pression. Thèse Doctorat, Université de Nantes, 2004.
- [21] S. Çehreli, B. Tatli, P. Bagman, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + cyclohexanone) at several temperatures. *J. Chem. Thermodynamics*, 37: 1288–1293, 2005.
- [22] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, B. Abbasi Souraki, Ternary equilibrium data of mixtures consisting of 2-butanol, water, and heavy alcohols at  $T = 298.2$  K. *J. Chem. Thermodynamics*, 49: 39–45, 2012.
- [23] Pierre. Wuithier. Raffinage et Génie Chimique .Tome 1. Deuxième Edition Technique.1972.Paris. France
- [24] J.P.MOULIN, Génie des Procédés Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales,Extraction liquide-liquide, Distillation, Tome 2, Ecole centrale, Paris, 2004-2005.

# **CHAPITRE II**

## **Revus bibliographique de l'équilibre entre phases**

---

### Chapitre II Revus bibliographique de l'équilibre entre phases

---

*Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur les équilibres entre phases liquides ainsi que la modélisation thermodynamique de ce phénomène est rapportée.*

*À travers cette étude, les différents théories de l'effet de sel sur l'équilibre sont prend en considération aussi. Les différents travaux concernant la prédiction de l'équilibre liquide-liquide sont aussi décrits.*

#### **II.1. Prédiction et optimisation des équilibres de phases liquides :**

La connaissance des données de l'équilibre liquide-liquide(ELL), liquide-vapeur(ELV) et liquide-solide(ELS) est primordiale pour le dimensionnement, l'optimisation et le contrôle des procédés de séparation [1-3]. La prédiction de ces données est aussi nécessaire pour déterminer leurs propriétés thermodynamiques.

Du fait de forts écarts à l'idéalité dans le calcul de l'équilibre entre phases des mélanges, il est impératif d'utiliser des modèles thermodynamiques semi-prédictives (Wilson, NRTL, UNIQUAC) ou prédictive, (UNIFAC) précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques. Ces modèles thermodynamiques contiennent un certain nombre de paramètres qui caractérisent chaque couple de substances présentes dans le mélange électrolytes ou non-électrolytes à étudier. Ceux-ci doivent être estimés par la procédure d'identification paramétrique.

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

---

D'un point de vue général, la détermination des paramètres d'interaction binaires des modèles électrolytes ou non-électrolytes se fait par des méthodes d'optimisation, en minimisant à chaque itération une fonction objective adoptée aux problèmes d'équilibre entre phases.

Dans la littérature, plusieurs travaux se rapportant au calcul et l'optimisation de l'équilibre entre phases liquides pour les systèmes électrolytes ou non-électrolytes [4-15].

La procédure d'identification des paramètres d'interaction est principalement basée sur

- i) méthodes d'optimisation déterministes tels que : de la méthode de *Nelder & Mead*, la méthode des substitutions successives, la méthode de Nelson's, *méthode* d'optimisation linéaire de contraintes successives, la méthode d'*Analyse des intervalles* et la méthode de *Newton* et quasi-Newton.
- ii) méthodes stochastiques tels que : les algorithmes génétiques (GA), la méthode de la recherche de l'harmonie (ARH), la méthode de recherche avec tabous (ART), la méthode d'évolution différentielle (AED), la méthode aléatoire à effet Tunnel (AET) et l'optimisation par essaims particuliers (PSO).

En particulier, des travaux récents de Merzougui *et al* [4-7] ont testé plusieurs stochastiques techniques d'optimisation (la méthode de recuit simulé, les algorithmes génétiques, la méthode de harmonie) dans le domaine de l'identification des paramètres d'interaction binaires des modèle thermodynamique (NRTL et UNIQUAC) pour les systèmes ternaires et quaternaires.

R.K. *Sahoo et al* [8], ont utilisé les algorithmes génétique (GA) pour estimé les paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL pour des mélanges ternaires et quaternaires, et ils ont déterminé les valeurs des différents paramètres de fonctionnement des algorithmes génétiques.

Zhu et Xu [9], ont appliqué la méthode de recuit simulé dans les problèmes d'équilibre entre phases liquides et la stabilité de phases. Srinivas et Rangaiah [10] ont étudié deux méthodes d'optimisation, l'évolution différentielle (ED) et la méthode de recherche avec tabous (RT) dans le domaine des équilibres des mélanges non réactifs, et ils ont proposé deux versions de (ED), afin d'améliorer les performances de l'algorithme. Srinivas et Rangaiah [11], ont évalué

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

---

la performance de la méthode de recherche avec tabous (RT) sur un certain nombre de problèmes tels que : les équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide et liquide-vapeur-liquide.

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

Jarbas FERRARI [13] a appliqué les méthodes PSO et SA pour prédire l'équilibre de phases liquides. Il a démontré que les deux algorithmes SA et PSO sont capables d'estimer les paramètres d'interaction binaires des modèles décrivant le comportement de l'équilibre liquide-liquide des systèmes binaires et multi-composants.

Saber et Shaw [14] ont calculé l'équilibre de phase liquide-liquide en utilisant la méthode des Rectangles diviseurs (DIRECT), ils ont montré que cette technique est robuste et rapide pour le problème des équilibres de phases.

Teh et Rangaiah [15,16] ont fait une comparaison entre les algorithmes génétiques (GA) et la méthode de recherche avec tabous (RT) avec plusieurs algorithmes déterministes telles que la Méthode des substitutions successives, la méthode de Nelson's, *méthode* d'optimisation linéaire *de* contraintes successives, la méthode d'Analyse des *intervalles* et la méthode de *Newton* et quasi-Newton pour le calcul des équilibres de phases liquide-liquide. Leur comparaison montre que les deux méthodes stochastiques peuvent être plus efficaces que les algorithmes déterministes.

Dans une autre étude récente de Ahmed M. E. Khalil *et al*, [17] ont appliqué trois méthodes algorithme de *recherche gravitationnel*, Monkey et Krill Herd Swarm Algorithms pour les problèmes de stabilité de phase et la prédiction de l'équilibre entre phases liquides des mélanges réactives et non réactives.

Seif E.K. Fateen and Adrian Bonilla-Petriciolet [18], ont utilisé l'algorithme de *recherche coucou basé sur le gradient pour calculer l'équilibre liquide-liquide de plusieurs mélanges et*

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

---

*pour le problème de stabilité de phase, ils ont montré également que cette technique est robuste pour ces types de problèmes.*

Jose Enrique Jaime-Leal *et al* [19] ont testé la méthode de *recherche coucou* pour estimer les paramètres d'interaction des mélanges quaternaires basés sur les liquides ioniques, ils ont utilisé le modèle thermodynamique *e-NRTL*.

Seif E.K. Fateen and Adrian Bonilla-Petriciolet [20], ont appliqué la technique de *Essaim de Particule Intelligence* sur le calcul des équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide et pour le problème de stabilité de phase, ils ont montré que cette méthode est robuste pour ces types de problèmes.

Merzougui *et al*, [21] ont testé la technique de *retour-arrière* (*Backtracking*) basé sur les divergences pour calculer l'équilibre entre phases liquides de système ternaires et quaternaires. Ils ont utilisé cette technique d'optimisation avec les équations de fermetures pour estimer les paramètres d'interactions pour les différents mélanges. Les résultats obtenus montrent la fiabilité de cette technique dans la prédiction de l'équilibre entre phases liquides.

Hassaine *et al*[22], ont utilisé les algorithmes génétiques pour identifier les paramètres d'interaction des systèmes électrolytes, ils ont montré aussi la fiabilité de cette algorithmes dans les mélanges électrolytes.

L'approche examinée dans ce travail consiste à combiner les méthodes stochastiques et les méthodes déterministes avec et sans les équations de fermetures (*closure equation*), afin d'augmenter la précision ou la portée des conditions optimales recherchées. La performance de ces méthodes hybrides est comparée et discutée sur la base de la fiabilité, leur comparaison montre que les méthodes hybrides avec les équations de fermetures pouvant être plus efficaces que les autres algorithmes.

### **II.2. Modélisation des équilibres entre les phases liquides :**

Dans l'extraction par solvant, on est souvent en face aux problèmes soit de stabilité de phase ou bien le calcul de l'équilibre entre les phases, la simulation est un outil indispensable car

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES

---

elle nous permet d'avoir la nature de phase obtenu (homogène ou hétérogène) et permettre de représenter les données d'équilibres en domaine continue pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeux. De plus, la simulation par ordinateur nous permet de réduire le nombre d'expériences nécessaires à la conception des procédés chimiques. Cependant, pour arriver à acquérir un modèle convenable, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions et la complexité de ces systèmes. Dans ce cas, l'utilisation des modèles thermodynamiques est presque inévitable.

### II.3. THEORIES DE L'EFFET DU SEL:

Plusieurs théories ont été proposées dans la littérature pour expliqué se phénomène complexe qui est l'effet de sel, mais jusqu'à présent aucune ne s'est montré assez complète.

La théorie la plus simple est celle qui a surtout tenté d'expliquer le « *salting-out* » par le déficit de molécules de solvant occasionné, une fois le sel injecte dans la solution aqueuse.

C'est-à-dire que l'hydratation (solvation avec des molécules d'eau) de l'ion où la molécule de sel va priver des molécules de constituant non-électrolyte, de molécule d'eau qui les entouraient auparavant et donc elles se trouvent de se fait éjecte hors de la solution aqueuse d'où le terme « *salting-out* ».

Mais cette théorie a montré, néanmoins, certaines limitations particulièrement quand il s'agit d'expliqué la variation du nombre d'hydratation (nombre de molécule d'eau entourant chaque ion de sel) due au « *salting-out* » lorsque différents non-électrolytes sont considères.

D'autres théorie ont suggère que l'effet de sel est simplement de nature électrostatique et ont tenté de l'expliquer en prenant en considération l'altération de la constante diélectrique.

Des équations pour le calcul de coefficient d'activité des non-électrolytes dans les solutions dilués ont été dérivées par **DEBYE** et **McAULAY** et par **DEBYE** et **BUTLER**.

D'après celle-ci, le « *salting-out* » a lieu si la constante diélectrique de la solution non-électrolyte est inférieure à celle de l'eau, dans le cas contraire c'est le « *salting-in* ».

Une autre explication, en accord avec le concept de la pression interne propose par **TAMMAN** peut être donnée par la contraction du volume total quand le sel est ajoute dans l'eau et ce la peut

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES

---

cause difficultés quant à la formation des couches de solvations au tour des molécules des non-électrolytes ce qui engendre un « *salting-out* » [23].

### II.4. THEORIE DE DEBYE-HÜCKEL:

La théorie la plus utilisée pour expliquer le comportement inattendu des ions d'électrolyte dans la solution diluée par comptabilité pour leurs interactions électrostatiques.

#### ❖ Principe de la théorie :

C'est la théorie de Debye-Huckel qui a conduit à reconnaître que la dissociation ionique des électrolytes forts était pratiquement totale en solution diluée. Cette théorie est fondée sur le modèle de l'atmosphère ionique a pour objectif le calcul du coefficient d'activité  $\gamma$  dans l'échelle des concentrations [24].

Autour d'un ion central, choisi de manière arbitraire au sein d'une solution et pris désormais comme référence, il y a toujours statiquement plus d'ions de charge opposée que d'ions de charge semblable; il existe donc une distribution de charges dont la moyenne temporelle est bien définie dans le référentiel mobile qui accompagne l'ion central. Ce nuage ionique comporte des ions de chaque espèce, avec une majorité de charge opposée à celle de l'ion central, et est nommé par Debye *atmosphère ionique*. La charge totale de cette atmosphère ionique est égale et opposée à celle de l'ion central, pour que l'électro-neutralité de la solution soit assurée [25].

#### ❖ Hypothèses de la théorie :

Pour le calcul du coefficient d'activité Debye et Hückel ont recours aux hypothèses suivantes :

- Les interactions moléculaires du type Van Der Waals intervenant à des distances beaucoup plus courtes sont négligées ;
- A toute concentration, l'électrolyte est complètement dissocié ;

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES

---

- La constante diélectrique de la solution et celle du solvant pur ; ses variations avec la concentration sont donc négligées ;
- Les ions sont considérés comme des sphères rigides, donc impolarisables, dont la charge engendre un champ électrique à symétrie sphérique [26].

### II.4.1. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES NON ELECTROLYTES :

Ces modèles sont élaborés afin de tenir compte des non idéalités des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité  $\gamma_i$ . L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel est définie par:

$$g(T, P, x) = g^{id}(T, P, x) + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i(T, P, x)$$

Ou la quantité

$$g^{ex}(T, P, x) = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i(T, P, x)$$

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

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

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

#### II-4.1.1. Modèles de Van Laar et de Margules

Les modèles de *Van Laar* et de *Margules* permettent de décrire les systèmes binaires; une équation de la fonction d'excès molaire de Gibbs est proposée à l'aide de deux paramètres  $A_{12}$  et  $A_{21}$  fonctions de la température et obtenus à partir de données expérimentales.

##### Modèle de Van Laar

$$g^{ex} = RT \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}$$

$$\ln \gamma_i = A_{ij} \left( \frac{A_{ji} x_j}{A_{ij} x_i + A_{ji} x_j} \right)$$

### Modèle de Margules

$$g^{ex} = RTx_1x_2(A_{12}x_1 + A_{21}x_2)$$

$$\ln \gamma_i = (2A_{ij} - A_{ji})x_j^2 + (2A_{ji} - A_{ij})x_j^3$$

Dans ces expressions, les coefficients  $A_{12}$  et  $A_{21}$  sont ajustables. Ils peuvent dépendre de la température, exceptionnellement de la pression (s'il faut représenter des données dans un très large domaine de pression), mais ils sont indépendants de la composition.

Ce type d'expression fonctionne en général assez bien pour représenter le comportement de systèmes binaires, mais leur généralisation aux systèmes multi-constituants est malaisée.

Des modèles thermodynamiques prédictives et semi-prédictives plus récents tels que ceux décrits ci-après (Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC) sont plus souvent employés, plus précis et surtout s'adaptent aux mélanges multicomposant.

#### II.4.1.2. Modèle de Wilson

Le modèle semi-prédictive de Wilson est proposé par GM. Wilson(1964), il fondé conjointement sur le concept de composition locale et sur la théorie de Flory. Il tient compte des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Elles sont liées aux ségrégations locales de molécules, provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. L'équation de Wilson utilisant seulement deux paramètres ajustables par système binaire a été appliquée par Orye [27] pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité à s'adapter aux systèmes fortement non idéaux. Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Mais l'adaptation de l'équation de Wilson aux mélanges des liquides partiellement miscibles requiert l'introduction d'un troisième paramètre comme indiqué par Scatchard [28].

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES

---

Prausnitz et *al.*, [29] indiquèrent que ces méthodes permettent de calculer les paramètres ajustables d'après les données expérimentales.

### II.4.1.3. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Ce modèle fut proposé en 1968 par Renon et Prausnitz [1]. Il repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales. L'expression de l'enthalpie libre d'excès repose donc sur le concept de composition locale. Ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule  $i$  sont réparties des molécules de même nature  $i$  mais également de nature différente  $j$ . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique. Le modèle thermodynamique NRTL présente l'avantage sur le modèle de Wilson de pouvoir représenter des équilibres liquide-liquide. Par contre, il nécessite trois paramètres par système binaire.

### II.4.1.4. Le Modèle UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL)

Le modèle UNIQUAC, développé par Abrams et Prausnitz (1975) [30], est comme le précédent (NRTL) fondé sur le concept de compositions locales. Les auteurs ont considéré que chaque constituant peut être décomposé en segments (paramètre  $ri$ ) et que les interactions dépendent de la surface externe des constituants (paramètre de surface  $qi$ ). Ainsi, en exprimant l'énergie interne de mélange, ils ont fait apparaître deux enthalpies libres d'excès qui prennent en compte les interactions entre les constituants (enthalpie libre d'excès résiduelle) et les paramètres de tailles (volume :  $ri$  et surface :  $qi$ ) de chaque constituant (enthalpie libre d'excès combinatoire). Abrams et Prausnitz, ont constaté que pour les systèmes liquide- vapeur, le modèle UNIQUAC est plus précis que le modèle de Wilson. Leur modèle avec seulement deux paramètres ajustables par binaire donne une bonne représentation des équilibres liquide- vapeur et liquide- liquide pour une variété de mélanges liquides binaires et à plusieurs constituants, de non électrolytes tel que les hydrocarbures, les cétones, les esters, les amines, les alcools, les nitriles, etc.

### II.4.1.5. Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional- group Activity Coefficient)

Le modèle UNIFAC fut proposé par Fredenslund *et al.* en 1975 [31]. L'idée fondamentale de son développement repose sur celui du modèle UNIQUAC, à savoir que l'enthalpie libre d'excès peut être décomposée en deux enthalpies libres : combinatoire et résiduelle. Cependant,

## **CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES**

---

les auteurs ont considéré des interactions entre des groupes au lieu de considérer des interactions entre les constituants, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupes. Le modèle UNIFAC résultant contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels. Ce modèle peut prédire un grand nombre de mélanges binaires et multi composants avec une bonne précision. Cela a été démontré pour les mélanges contenant l'eau. Les hydrocarbures, les alcools, les chlorures, les nitriles, les cétones, les amines et autres fluides organiques avec un intervalle de température allant de 275 à 400°K.

Les solutions d'électrolytes sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation de procédé. Du fait de forts écarts de l'idéalité dans ces solutions, il est impératif d'utiliser des modèles thermodynamiques précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques. Ceci explique le grand nombre d'études consacrées à ces systèmes au cours des dix dernières années. Dans beaucoup de cas les modèles utilisés sont des extensions de modèles de non électrolytes (équations d'états ou modèles d'enthalpie libre d'excès) obtenus en ajoutant un terme spécifique pour prendre en compte les interactions électrostatiques entre ions. Cependant, les modèles ne seront précis que s'ils tiennent également compte des interactions entre les ions et les espèces moléculaires, parmi lesquelles les phénomènes de solvation des ions par les molécules du solvant.

### **II.4.2. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES ELECTROLYTES:**

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

Différents types de forces résultent des interactions entre molécule-molécule. Ils peuvent être des forces électrostatiques entre les dipôles permanents, des forces d'induction entre les

## **CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES**

---

dipôles permanents et les dipôles induits, ou bien des forces de dispersion entre les molécules non polaires, etc. Toutes ces forces sont connues être des forces à courte distance en nature. Les forces d'interaction ion-molécule sont également des forces à courte distance en nature. Les forces qui dominent sont des forces électrostatiques entre ions et dipôles permanents.

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes se sont inspirés de la théorie de Debye et Huckel [32]. L'hypothèse principale de cette théorie est de considérer que la déviation par rapport à l'idéalité est due seulement aux forces électrostatiques entre les ions, qui est physiquement raisonnables dans le cas des solutions dilués mais cela n'est pas vraie lorsque les solutions deviennent plus concentrées et les forces à courte distance deviennent dominantes.

Robinson et Stokes [33] ont développé une équation pour le coefficient d'activité avec un seul paramètre en utilisant l'équation de Debye-Huckel. Leur équation a pu prédire raisonnablement les données expérimentales. Leur équation a suggéré qu'aux concentrations élevées les forces dominantes dans une solution d'électrolyte ne sont pas des forces électrostatiques mais celles causées par les interactions ion - solvants.

Depuis 1973, le modèle de Pitzer [34] a été largement utilisé pour décrire les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'électrolyte. Le modèle de Pitzer est une extension de la théorie de Debye-Huckel.

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

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

### **II.4.2.1. Modèles Basés Sur NRTL**

Le premier travail scientifique publié sur les solutions électrolytes utilisant le modèle NRTL était par Cruz et Renon [35]. Le modèle est utilisé pour la corrélation du coefficient d'activité ionique moyen et du coefficient osmotique pour des solutions aqueuses binaires des électrolytes partiellement ou complètement dissociés à 298.15°K.

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES

---

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

Le modèle proposé par Chen et col [36, 37] est un modèle encourageant basé sur NRTL pour les solutions électrolytes. Ces auteurs utilisent la forme modifiée de l'équation de Debye-Huckel proposé par Pitzer [38] pour représenter la contribution des forces à longue distance, et ils ont adopté la théorie NRTL [39] pour tenir compte de la contribution à courte distance. Deux hypothèses sont à la base du développement de ce modèle: D'abord, ils considèrent qu'il n'y a aucune interaction entre les espèces ioniques semblables (répulsion entre ions identiques). En second lieu, ils supposent que la distribution des cations et des anions autour d'une molécule de solvant centrale est telle que la charge ionique locale nette est nulle (électroneutralité locale). Le modèle résultant à deux paramètres ajustables donne de bons résultats pour la corrélation des données thermodynamiques de plusieurs systèmes incluant un solvant et un électrolyte complètement dissocié sur une large gamme de concentration et de température.

Prausnitz [40] développe un nouveau modèle pour le coefficient d'activité semblable à celui de Chen mais basé sur une combinaison plus raisonnable de la théorie de Debye-Huckel et du concept de composition locale.

Ball et col. [41] ont modifié le modèle de Cruz-Renon [35] afin d'obtenir les équations avec peu de paramètres binaires ajustables et qui peuvent prévoir les propriétés des mélanges, et ont réduits les paramètres ajustables de quatre à deux.

Récemment, Abovsky et col. [42] ont modifié légèrement le modèle de Chen [37,37] en considérant les paramètres d'interaction dans le modèle NRTL dépendant de la concentration.

### II.4.2.2. Modèles Basés Sur NRF

Une nouvelle version du modèle NRTL de Renon et de Prausnitz [39] en termes des facteurs non aléatoires, NRF (**N**on **R**andom **F**actor), a été proposée par Haghtalab et col. [43-47] formellement semblables à celui proposé par Panayiotou et Vera [48]. Le modèle se compose de deux contributions dues aux forces à longue distance, représentées par la théorie de Debye-Huckel, et des forces à courte distance représentées par le terme NRF. Avec seulement deux paramètres ajustables par électrolyte, le modèle est valide pour une large gamme de concentration

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES

---

d'électrolyte. Leurs résultats sont comparables aux modèles de deux-paramètres ou d'un-paramètre de Meissner [49,50] et de Bromley [51]. Le modèle présenté produit uniformément de meilleurs résultats et reproduit bien les données expérimentales.

### II.4.2.3. Modèles Basés Sur l'Equation de Wilson

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

Khoshkbarshi et col. [52] ont étendu le modèle de Wilson pour les non électrolytes aux solutions d'électrolyte. Similairement aux extensions du modèle NRTL aux solutions d'électrolyte [43-45], les interactions à longue distance sont représentées par le modèle de Pitzer-Debye-Huckel [35-37] et les interactions à courte distance dans ce modèle sont exprimées par l'équation de Wilson [53].

Khoshkbarshi et col. [54] dans leur modèle suppose L'existence de trois types de cellules locales avec un cation, anion ou solvant comme molécule centrale. A cause de la répulsion forte entre les ions identiques (like-ion), ils ont supposé que seuls les ions de charge opposée peuvent exister dans le voisinage immédiat d'un ion central. Le modèle a été appliqué à plusieurs systèmes d'électrolytes simples et il a été démontré qu'il peut représenter les coefficients d'activité ioniques moyens avec une bonne précision.

Macedo *et col.*[55] dans une étude récente donne une forme modifié du modèle de Wilson. Le modèle se compose de deux contributions: une due aux forces à longue distance représentée par l'équation de Pitzer [56] et l'autre est due aux forces à courte distance décrites par une expression de composition locale ayant la même forme que le modèle de Wilson pour les non électrolytes. Avec seulement deux paramètres ajustables par électrolyte, Le modèle proposé par Macedo représente les coefficients d'activité ioniques moyens des électrolytes d'une manière très satisfaisante.

### II.4.2.4. Modèles Basés Sur UNIQUAC

L'application du modèle UNIQUAC pour les systèmes avec électrolytes a été premièrement développée par Christensen et col. [57]. En 1986, des résultats encourageants ont été rapportés par Sander et col.[58] concernant l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes eau/alcool/sel. Le modèle inclut une contribution des forces à longue distance, donnée par

## **CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES**

---

l'expression de Debye-Huckel et une contribution à courte distance représenté par l'équation UNIQUAC modifié avec la considération des paramètres d'interaction dépendant de la concentration.

Sander et col,[58] avait quelques difficultés pour appliquer l'expression de Debye-Huckel pour les systèmes de mélange de solvant. Cardoso et O'Connell [59] résout ce problème en dérivant des expressions rigoureuses pour les coefficients d'activité pour le cas des mélanges multi-sel multi- solvant.

Pour corriger la représentation des forces à longue-distance dans le modèle de Sander, Macedo et al [60] modifie convenablement le terme de Debye-Huckel, et étend la base de données de Sander et col. [58], publiant ainsi une nouvelle table de paramètres.

### **II.4.2.5. Modèles Basés Sur UNIFAC**

Malgré son importance pour les systèmes non électrolytes, le modèle de contribution de groupe UNIFAC de Fredenslund et col. [31] n'a pas été utilisée autant prévu pour décrire les forces à courte distance dans les systèmes électrolytes.

Suivant les idées de Macedo et col. [60], Kikic et col.[61]dans leur modèle ont substitué l'équation UNIQUAC par l'équation originale UNIFAC avec les mêmes paramètres d'interaction entre les groupes de solvant rapportés par Gmehling [62]. Leur modèle prédit l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes Sel-mélange de solvant avec une bonne précision.

### II.5. Références citées dans le chapitre II

- [1] John M. Prausnitz, Frederico W. Tavares, *AIChE J.* 50 (2004) 739–761.
- [2] Grossaman, I.E, Sargent.R.W.H. Optimal design of chemical plants with uncertain parameters, *AIChE J.*, 24(6):1021-1028, 1978.
- [3] Guor-Shiarn SHYU., Studies of methods used in phase equilibrium calculations, Phd Thesis, Texas A&M Universty (1995).
- [4] 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.
- [5] Merzougui.A, Hasseine.A, Kabouche.A, Korichi. M, « LLE for the Extraction of Alcohol from Aqueous Solutions with diethyl ether and Dichloromethane at 293.15 K, Parameter Estimation Using a Hybrid Genetic Based Approach», *Fluid Phase Equilibria* 309 (2011) 161–167.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] R.K. Sahoo, T. Banerjee, S.A. Ahmad, and A. Khanna, "Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 239, pp. 107-119, 2006.
- [9] Zhu, Y. and Xu, Z., A reliable prediction of the global phase stability for liquid-liquid equilibrium through the Simulated Annealing algorithm: Application to NRTL and UNIQUAC equations, *Fluid Phase Equilibria.*, 154, 55 (1999).

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES

---

- [10] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 3410–3421.
- [11] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, *Comput. Chem. Eng.* 30 (2006) 1400–1415.
- [12] A. Bonilla-Petriciolet, J.G. Segovia-Hernández, *Fluid Phase Equilib.* 289 (2010), 110-121
- [13] FERRARI Jarbas C. *et al.* Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling, *Fluid Phase Equilibria.*, 2009, vol. 280, pp. 110-119
- [14] Nima Saber, John M. Shaw. Rapid and robust phase behaviour stability analysis using global optimization, *Fluid Phase Equilibria* 264 (2007) 137-146
- [15] Y.S. Teh, G.P. Rangaiah, *Trans. IChemE* 80 (2002) 745–759.
- [16] Y.S. Teh, G.P. Rangaiah, *Comput. Chem. Eng.* 27 (2003) 1665–1679.
- [17] Ahmed M. E. Khalil *et al.*, *Chemical Engineering Communications*, 203,(2016) 389-406
- [18] V.Bhargava, S-E.K. Fateen, A.Bonilla-Petriciolet, *Phase Equilibria*.337 (2013) 191 - 200.
- [19] J.E. Jaime-Leal, A.Bonilla-Petriciolet, V.Bhargava and S. E.K. Fateen., *Chemical Engineering Research Design*, 93 (2015) 464 - 472
- [20] S.E. K. Fateen and A.Bonilla-Petriciolet., *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 59 (2015) 186 - 200
- [21] A. Merzougui *et al.*, *Phase Equilibria*.388 (2015) 84 -92.
- [22] A. Hasseine, A. Kabouche, A.-H. Meniai, M. Korichi., *Desalination and Water Treatment*, 29 (2011) 47–55.
- [23] A.Hasseine, « Etude De L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide et calcul des paramètres d'interaction », Thèse de Magister, département de Chimie Industrielle, université de Constantine(1995).
- [24] Yiping Tang, Zongcheng Li, Yigui Li, *Fluid Phase Equilibria* 105 (1995) 241-258.

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

---

- [25] H. Fettah, Y. Maman, « Etude expérimentale de l'effet du sel sur l'équilibre liquide-liquide d'un système quaternaire : Acétate d'éthyle , éthanol, eau et sel », Mémoire d'ingénieur, Université Biskra, 2007.
- [26] Hubert H.Girault, « Electrochimie physique et analytique », Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001, p.106-119.
- [27] Orye, R. V., and J. M., Prausnitz, Ind. Eng. Chem., 1965, 57, 18
- [28] Scatchard, G., and G. M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc, 1964, 86, 133.
- [29] Prausnitz .J.M.; Eckert, C.A.; Orye. R.V; O'Connel, J.P. Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria. Prentice-Hall. 1967.
- [30] D.S. Abrams and J.M. Prausnitz. AICHE Journal, 21(1): 116-128, 1975.
- [31] A. Fredenslund, L.J. Russeland, J.M. Prausnitz, AICHE Journal, 21(1975)1086-1099
- [32] Debye, P. ; Huckel, E. Zur Theory der Electrolyte. Phys. Z. 1923, 24, 185.
- [33] Robinson, R. A. ; Stokes, R. H. Electrolyte solutions, 2nd ed.; Butterworth: London, 1959.
- [34] Pitzer, K. S., Thermodynamics of Electrolytes. I: Theoretical Basis and General Equations. J. Phys. Chem. 1973, 77, 268.
- [35] Cruz, J. L.; Renon, H. A New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentrations. AIChE Journal, 1978, 24, 817.
- [36] Chen, C. C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part 1: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. AIChE J. 1982, 28, 588.
- [37] Chen, C. C.; Evans, L. B. A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. AIChE J. 1986, 32, 444.
- [38] Pitzer, K. S., Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts. J. Am. Chem. Soc.

## CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES

---

- 1980a, 102, 2902.
- [39] Renon, H., and J. M. Prausnitz, Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.*, 1968, 14, 135.
- [40] Yunda Liu, Allan H. Harve and John M. Prausnitz, *Chem. Eng. Comm.* 1989, 77, 43.
- [41] Ball, F., X., W. Furst, and H. Renon, *AIChE J.*, 1985, 31, 392.
- [42] Abovsky, V. ; Liu, Y. ; Watanasiri, S., *Fluid Phase Equilibria.*, 150(1998) 277.
- [43] Haghtalab, A.; Vera, J., H., *AIChE J.* 1988, 34, 803.
- [44] Haghtalab, A.; Vera, J., H., *AIChE J.* 1989, 35, 1052.
- [45] Haghtalab, A.; Vera, J. H. *AIChE J.* 1991, 37, 147.
- [46] Haghtalab, A.; Vera, H., *J. Chem. Eng. Data*, 1991a.,36, 332.
- [47] Haghtalab, A.; Vera, H., *J. Sol.Chem.*, 1991b., 20, 479,
- [48] Panayiotou, C., and J., H. Vera, *Fluid Phase Equilibria.*, 1980, 5, 55.
- [49] Meissner, H. P. ; Tester, J. W., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1972, 11, 128.
- [50] Meissner, H. P. ; Kusik, C. L., *AIChE J.* 1972, 18, 294.
- [51] Bromley, L.A., *AIChE J.* 1973, 19, 313.
- [52] Ensheng Zhao, Ming Yu, Robert E. Sauvé, Mohamed K. Khoshkbarchi., *Fluid Phase Equilibria.*, 2000, 173, 161.
- [53] Wilson, G. M. Vapor- Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 127
- [54] Ensheng Zhao, Ming Yu, Robert E. Sauvé, Mohamed K. Khoshkbarchi., *Fluid Phase Equilibria.*, 2000, 173, 161.
- [55] Xin Xu and Eugenia A. Macedo.,*Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 5702.
- [56] Pitzer, K. S., *Electrolytes.*, *J. Am. Chem. Soc.*1980a, 102, 2902.
- [57] Christensen, C., B. Sander, Aa. Fredenslund, and P. Rasmussen,*Fluid Phase Equilibria.*, 1983, 13, 297.

## **CHAPITRE II : REVUS BIBLIOGRAPHIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES**

---

- [58] BO. Sander, Aage Fredenslund and Peter Rasmussen., Chem. Eng. Sci. 1986, 41, 5, 1171.
- [59] Cardoso, M. J. E. DeM.; O'Connell, J. P. Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Solutions. Fluid Phase Equilibria., 1987, 33, 315.
- [60] Macedo, E. A.; Skovborg, P.; Rasmussen, P. Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent Water Mixtures., Chem. Eng. Sci. 1990, 45, 875.
- [61] Kikic, I; Fermeglia, M.; Rasmussen, P. UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems., Chem. Eng. Sci., 1991, 46, 2775.
- [62] Jurgen Gmehling ; Peter Rasmussen ; Aage Fredenslund., Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 1982, 21, 118.

# **CHAPITRE III**

## **Modélisation des équilibres de phases liquides**

---

## *Chapitre III*

### Modélisation des équilibres de phases liquides

---

*La mesure expérimentale des équilibres de phases n'est pas facile, par conséquent la modélisation de tels équilibres est indispensable pour la prédiction.*

*Dans ce chapitre, nous présentons des définitions et des concepts de bases de la thermodynamique des équilibres entre les phases, qui sont utiles dans cette thèse. On présente les modèles NRTL, UNIQUAC et Extended-UNIQUAC.*

#### III.1. CONCEPTS ET DEFINITIONS THERMODYNAMIQUES

##### III.1.1. Potentiel chimique et l'enthalpie libre

L'enthalpie libre ou énergie de Gibbs est une fonction d'état, extensive, dépend des variables suivantes : température, pression et nombre de mole [1] :

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

Définie par  $G = H - TS \quad (III.2)$

Où

H : enthalpie du système.

S : entropie du système.

T : température du système.

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

On peut écrire :

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

Par comparaison, on retrouve:

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

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

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

Cette dernière expression est nommée le potentiel chimique  $\mu_i$  qui représente la variation d'enthalpie libre du système ramenée à une mole du constituant  $i$ , à  $T$ ,  $P$ ,  $n_j$  ( $j \neq i$ ) constants, lorsque l'on ajoute une quantité infinitésimale de  $i$ .

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

La dérivée de cette expression est donnée :

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

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

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

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

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

C'est la relation de **Gibbs duhem**.

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

À température et pression fixées, la condition d'équilibre entre phases se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système [2]. Une conséquence de cette condition est :

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

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

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

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

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

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

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

Ou encore 
$$a_i^I = a_i^H \quad (\text{III.16})$$

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

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

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

Dans tous les cas, nous choisirons par convection d'exprimer le potentiel chimique du constituant  $i$  en fonction du potentiel chimique du même constituant dans l'état conventionnellement choisi en référence sous la forme [2]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### III.1.4. Activité chimique des électrolytes

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

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

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

$$\mu_{MX} = p\mu_M + q\mu_X = (p\mu_M^0 + q\mu_X^0) + R.T. \ln(a_M^p \cdot a_X^q) \quad (\text{III.22})$$

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

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + R.T. \ln(a_{MX}) \quad (\text{III.23})$$

Ce qui implique que :

$$\begin{aligned} \mu_{MX}^0 &= p\mu_M^0 + q\mu_X^0 \\ a_{MX} &= a_M^p \cdot a_X^q = p^p q^q m^{p+q} \gamma_M^p \gamma_X^q \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

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

$$\gamma_{\pm MX}^{(p+q)} = \gamma_M^p \cdot \gamma_X^q \quad (\text{III.25})$$

Finalement, l'activité globale d'un électrolyte s'exprime en fonction du coefficient d'activité moyen par la relation [3]:

$$a_{MX} = p^p q^q (m \gamma_{\pm MX})^{p+q} \quad (\text{III.26})$$

### III.1.5. La séparation de phases :

L'énergie libre de Gibbs [4] due à la formation d'une mole de mélange à partir de  $N_c$  constituants purs à une température et pression donnée est exprimée comme suit:

$$G^m = \sum_i^{N_c} R.T.x_i \cdot \ln a_i \quad (\text{III.27})$$

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

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

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

$$G^m = \sum_i^{N_c} R.T.x_i \cdot \ln x_i + \sum_i^{N_c} R.T.x_i \ln \gamma_i \quad (\text{III.28})$$

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

$$G^m = G^{id} + G^E \quad (\text{III.29})$$

Avec

$$G^{id} = \sum_i^{N_c} R.T.x_i \cdot \ln x_i \quad (\text{III.30})$$

$$G^E = \sum_i^{N_c} R.T.x_i \ln \gamma_i \quad (\text{III.31})$$

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

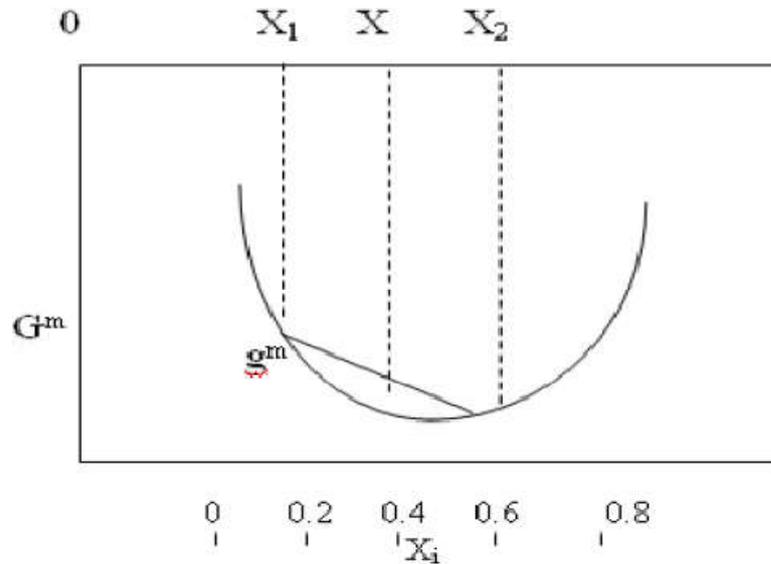


Figure III.1 : Représentation de  $G^m$  pour un mélange idéal.

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

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

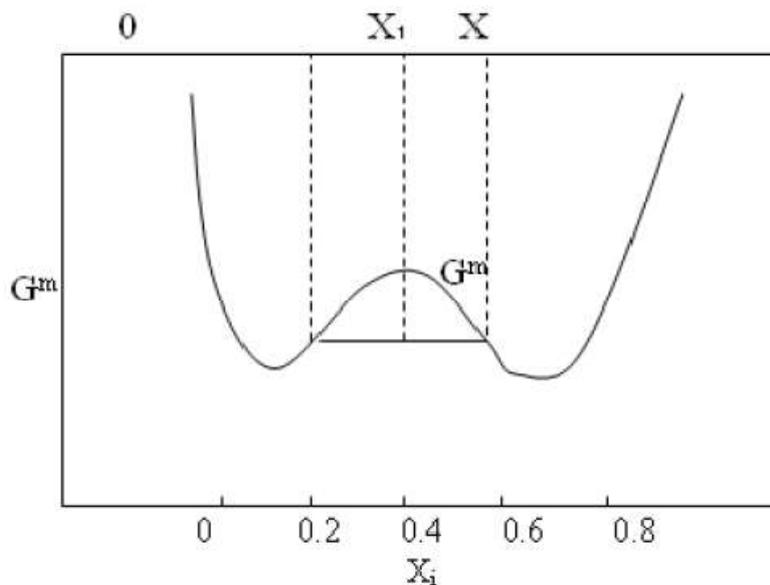


Figure III.2 Représentation de  $G^m$  pour un mélange non idéal

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

### II.1.6 Condition d'équilibre liquide-liquide [5] :

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

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

$$d(nG)^I = (nV)^I . dp - (nS)^I . dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^I . dn_i^I \quad (III.32)$$

$$d(nG)^{II} = (nV)^{II} . dp - (nS)^{II} . dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} . dn_i^{II} \quad (III.33)$$

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

$$d(nG) = d(nG)^I + d(nG)^{II} \quad (III.34)$$

$$d(nG) = (nV) dP - (nS) dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad (III.35)$$

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

$$d(nG)_{P,T} = 0 \quad (\text{III.36})$$

A l'équilibre  $T$  et  $P$  sont uniformes à travers tout le système et donc l'équation (III.36) devient:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0 \quad (\text{III.37})$$

D'après un bilan de matière :

$$dn_i^I = dn_i^{II} \quad (\text{III.38})$$

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dn_i^I = 0 \quad (\text{III.39})$$

Et finalement la condition d'équilibre suivante est obtenue:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (\text{III.40})$$

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

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

$$a_i^{(I)} = a_i^{(II)} \quad (\text{III.41})$$

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

Le système d'équations (III.40) nous permet de dire :

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

Pour un système ternaire, les équations (III.41) prennent les formes suivantes :

$$\begin{aligned} (\gamma_1 x_1)^I &= (\gamma_1 x_1)^{II} \\ (\gamma_2 x_2)^I &= (\gamma_2 x_2)^{II} \\ (\gamma_3 x_3)^I &= (\gamma_3 x_3)^{II} \end{aligned} \quad (\text{III.42})$$

La normalisation de fraction molaire exige deux équations pour les systèmes ternaires ternaires :

$$\begin{aligned}x_1^I + x_2^I + x_3^I - 1 &= 0 \\x_1^{II} + x_2^{II} + x_3^{II} - 1 &= 0\end{aligned}\tag{III.43}$$

Le système d'équations (III.42 et III.43) est le point de départ de tous les calculs d'équilibres entre phases.

Le coefficient d'activité peut être calculé par la résolution de l'équation de l'énergie libre d'excès de Gibbs. Dans notre cas, ce dernier est déterminé par les modèles thermodynamiques NRTL, UNIQUAC et Extended-UNIQUAC.

### III.2. Modélisation des équilibres entre phases liquides par les modèles NRTL, UNIQUAC et Extended-UNIQUAC.

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

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

$$G(T, P, x) = G^{id}(T, P, x) + R.T \sum_{i=1}^{Nc} x_i \ln \gamma_i(T, P, x)\tag{III.44}$$

Où la quantité

$$G^E(T, P, x) = R.T \sum_{i=1}^{Nc} x_i \ln \gamma_i(T, P, x)\tag{III.45}$$

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

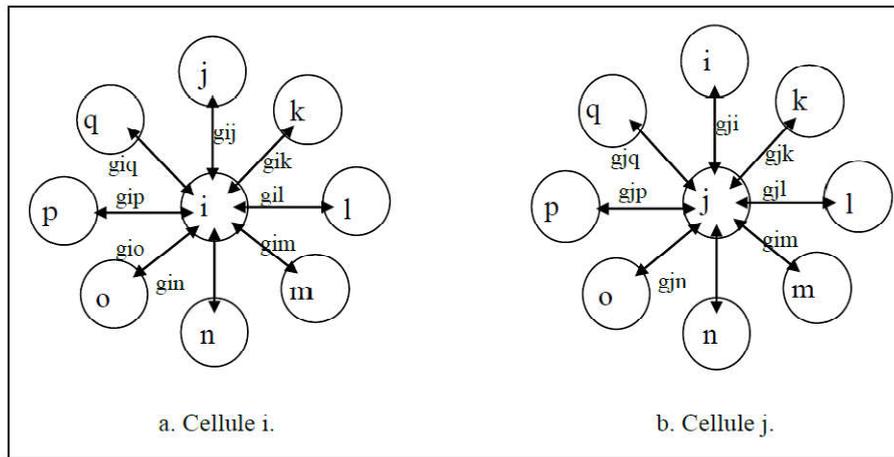
Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non idéaux. Ces modèles ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales permettant d'ajuster leurs paramètres.

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

**III.2.1. Forme générale du modèle NRTL pour les solutions non électrolytiques**

Proposé par Renon et Prausnitz en 1968 [6], ce modèle introduit le concept de « concentration molaire locale », basé sur une hypothèse de répartition non aléatoire des molécules similaire à celle de G.M.Wilson [7] dans une généralisation du modèle à deux liquides de R .L.Scott [8] élaboré pour les mélanges binaires.

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



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

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

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \cdot \exp \left( - \alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji}}{RT} \right)}{x_i \cdot \exp \left( - \alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ii}}{RT} \right)} \tag{III.46}$$

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

### CHAPITRE III : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES

---

$\alpha_{ji}$  Caractérise la répartition non aléatoire des molécules  $j$  autour de la molécule centrale  $i$ .

$x_j$  et  $x_i$  sont les fractions molaires globales des constituants  $j$  et  $i$  dans le mélange.

On pose de plus que  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

Donc on peut écrire :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right) \quad (\text{III.47})$$

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

$$x_{ji} = \frac{x_j \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \cdot \exp\left(-\alpha_{ki} \cdot \frac{C_{ki}}{RT}\right)} \quad (\text{III.48})$$

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

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

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

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} \cdot g_{ji} \quad (\text{III.49})$$

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

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

$$g^E = \sum x_i \cdot (g^{(i)} - g^i_{pur}) \quad (\text{III.50})$$

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

$$g^E = RT \cdot \sum_i x_i \cdot \frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (III.51)$$

$$\text{D'ou : } G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right) \text{ et } \tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (III.52)$$

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  $\alpha_{ji}$  des fonction linéaires de la température ,ce qui porte à six le nombre de paramètres NRTL par couple de constituants dans le mélange :

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

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

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

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

$$\ln \gamma = \frac{\sum_i \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (III.53)$$

La sommation dans l'équation (III.53) porte sur tous les constituants présents dans la solution. Les paramètres  $(g_{ji} - g_{ii})$  et  $\alpha_{ji}$  peuvent être obtenus à partir des données binaires des équilibres liquide-liquide ou liquide-vapeur.

L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges non électrolytes. Elle donne de bonnes représentations des équilibres liquides vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres. L'équation NRTL a l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donné) pour donner une bonne représentation de fortes déviations à l'idéalité incluant les équilibres liquide-liquide, pour tous les types de systèmes non électrolytes. Son extension aux mélanges multicomposants ne nécessite pas de paramètres additionnels ; Uniquement des paramètres pour des interactions binaires qui nécessitent d'être connus afin de calculer la propriété de n'importe quel mélange de non électrolytes [9].

### III.2.2. Forme générale du modèle UNIQUAC pour les solutions non électrolytiques

Tout comme l'autre modèle cité précédemment, le modèle UNIQUAC se caractérise par une expression de l'enthalpie libre d'excès contenant des paramètres binaires dont la valeur doit être déterminée à partir de données expérimentales relatives, pour l'essentiel, aux équilibres liquide-liquide des mélanges. L'avantage de ce type de méthodes réside dans le caractère prédictif des propriétés d'équilibre pour des systèmes plus complexes (ternaire et plus). Dans le calcul des équilibres liquide-vapeur ou liquide-liquide, l'équation de Wilson et les modèles NRTL et UNIQUAC conduisent à des résultats comparables. Il est choisi de décrire ici la méthode UNIQUAC, fondée sur le concept de composition locale par Abrams et Prausnitz [10,11] en 1975, et reprise en 1978 par Maurer et Prausnitz [12].

Le modèle UNIQUAC (**UNI**versal **QU**asi Chemical theory) décrit l'enthalpie libre d'excès comme la somme de deux termes : un terme de contribution entropique (ou combinatoire) qui tient compte de la taille et de la forme des molécules dans le mélange, et un terme de contribution enthalpique (ou résiduelle) qui décrit les forces d'interaction intermoléculaires. La distinction entre ces deux contributions est nécessaire car la non idéalité d'une phase liquide, induite par la taille et la forme des molécules ne peut être seulement associée des interactions énergétiques [13].

Les équations du modèle sont (Prausnitz et coll., 1998) : [14 ]

$$\frac{g^E}{R.T} = \frac{g_{Co}^E}{R.T} + \frac{g_{Re}^E}{R.T} \quad (\text{III.54})$$

Où

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Co} + \ln \gamma_i^{Re} \quad (\text{III.55})$$

Avec

$$\ln \gamma_i^{Co} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{III.56})$$

et

$$\ln \gamma_i^{Re} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{III.57})$$

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

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III.58})$$

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

$$\begin{aligned} \phi_i &= \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j} \\ \theta_i &= \frac{q_i x_i}{\sum_j x_j q_j} \end{aligned} \quad (\text{III.59})$$

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

$$r_i = \sum_k \nu_k^i R_k \quad \text{et} \quad q_i = \sum_k \nu_k^i Q_k \quad (\text{III.60})$$

ou  $\nu_k^i$  est le nombre de groupements fonctionnels de type  $k$  dans la molécule  $i$ . Les paramètres  $R^k$  et  $Q^k$  sont obtenus à partir des volumes  $V_k$  et des surfaces  $A_k$  de van der Waals [15].

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

Les paramètres d'interactions binaires,  $\tau_{ij}$  interviennent uniquement dans le terme de contribution enthalpique du modèle UNIQUAC (équation III.57). Suivant les recommandations de *Holerbaum and Gmehling* [16], ils sont souvent dépendants de la température et doivent être introduits de la manière suivante :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-A'_{ij}}{RT}\right) \quad (\text{III.61})$$

$$u_{ij} - u_{ii} = \Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2$$

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

### III.2.3. Forme générale du modèle Extended-UNIQUAC pour les solutions électrolytiques

Le modèle Extended-UNIQUAC modifié (Modified Extended Universal Quasi-Chemical Model) pour l'énergie de Gibbs d'excès est utilisé dans ce travail, ce modèle composé en trois contributions :

- Le terme d'UNIQUAC (système non-électrolyte) ;
- Le terme de *Pitzer-Debye-Hückel* (PDH) ;
- Le terme de Born pour expliquer l'énergie associée au transfert d'espèces ioniques [17,18].

$$G^{ex} / RT = \frac{G^{E,UNIQUAC}}{RT} + \frac{G^{E,PDH}}{RT} + \frac{G^{E,Born}}{RT} \quad (\text{III.62})$$

$$\frac{G^{E,UNIQUAC}}{RT} = \frac{G^{E,Comb}}{RT} + \frac{G^{E,Res}}{RT} \quad (\text{III.63})$$

$$\frac{G^{E,PDH}}{RT} = -\frac{4A_x I_x}{\rho} \ln(1 + I_x^{1/2}) \quad (\text{III.64})$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum z_i^2 x_i \quad (\text{III.65})$$

$$A_x = \frac{1}{3} \left(\frac{1000}{M_s}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi N_A d_s}{1000}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 D_s KT}\right)^{3/2} \quad (\text{III.66})$$

Où,

e : la charge ionique

$N_A$  : le nombre d'Avogadro

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide

$K$  : la constante de Boltzmann

$D_s$  : La constante diélectrique

$d_s$  : La densité de mélange (solvant-solvant)

$M_s$  : La masse molaire de mélange (solvant-solvant)

. Le troisième terme de Born est donné comme[18]:

$$\frac{G^{E,Born}}{RT} = \frac{e^2}{2KT} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 D_w} \right) \sum_j \frac{x_i z_i}{\sigma_i} \quad (\text{III.67})$$

Ou,

$D_w$  : La constante diélectrique de l'eau

$\sigma$  : le rayon de Born des ions

### III.2.4. Choix du modèle :

Un modèle est d'autant plus rigoureux, quand les équations qui le composent sont conformes aux phénomènes moléculaire et un modèle est d'autant plus intéressant quant il est généralisable à beaucoup de cas. Les modèles NRTL et UNIQUAC sont comparables par leur domaine d'application (composés polaires ou non polaires) et leurs qualités prédictives. Leurs paramètres binaires doivent être déterminés par corrélation de données expérimentales. Il arrive cependant qu'aucune données expérimentales relatives au système traité ne soit disponible on pourra tenter d'appliquer une méthode de contribution de groupes tels que : UNIFAC, ASOG [19].

### III.3. Estimation des paramètres d'interaction binaire du NRTL, UNIQUAC et

#### Extended- UNIQUAC:

La prédiction des données d'équilibre entre phases liquides pour les systèmes étudiés par les modèles thermodynamiques NRTL, UNIQUAC et Extended- UNIQUAC décrits précédemment, nécessite la connaissance des paramètres d'interaction qui doivent être identifiés en utilisant les données d'équilibre expérimentales, selon la procédure classique qui consiste à minimiser une fonction objectif exprimée, pour le cas de ce travail, sous la forme suivante [20]:

$$\min f = - \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{N_c} W_{ijk} \left( x_{ki}^{cal} - x_{ki}^{Exp} \right)^2 \quad (\text{III.68})$$

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

La régression de ces paramètres a été réalisée par minimisation des écarts relatifs entre les compositions expérimentales et celles calculées. Sachant que ces paramètres sont liés entre ils par les équations de fermetures. Ce calcul est réalisé par le biais de méthodes d'optimisations sans ou avec contraintes, telles que celles basées sur les algorithmes génétiques, algorithme de pollinisation des fleurs, la méthode de recuit simulé, ...etc.

### III.3.1. Les équations de fermetures (*closure equations*)

Pour les systèmes ternaires les équations de fermetures sont données par [21]

$$A_{12} - A_{21} + A_{23} - A_{32} + A_{31} - A_{13} = 0 \quad (\text{III.69})$$

Pour les systèmes quaternaires les équations de fermetures sont données par [21]

$$\begin{aligned} A_{12} - A_{21} + A_{23} - A_{32} + A_{31} - A_{13} &= 0 \\ A_{12} - A_{21} + A_{24} - A_{42} + A_{41} - A_{14} &= 0 \\ A_{23} - A_{32} + A_{34} - A_{43} + A_{42} - A_{24} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III.70})$$

### III.4. Test du modèle - Prédiction des équilibres ternaires

La qualité de prédiction est habituellement mesurée par la déviation moyenne ou **Root Mean Square Deviation (RMSD)** qui définie comme suivante [20,21]:

$$RMSD = \left( \frac{-f}{N_p \cdot N_b \cdot N_c} \right)^{0.5} \quad (\text{III.71})$$

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

### III.5. Références citées dans le chapitre III

- [1] S.I. Sandler. Models for thermodynamic and Phase Equilibria Calculations. Marcel Dekker Inc. New York. Etats-Unis. 1994
- [2] S. Ghizellaoui, Etude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique «liquide-liquide». Thèse Doctorat, Université de Constantine, 2012.
- [3] Déatrice RAT,. Détermination des activités des espèces en phase organique, Application d'UNIQUAC et UNIFAC a la modélisation des systèmes d'extraction liquide-liquide Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1998).
- [4] John M. Prausnitz ; Ruediger N. Lichtenthaler; Edmundo Gomes de Azevedo. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.2nd edition. Prentice-Hall, 1986.
- [5] Smith J.M. Van ness H.C. Introduction to chemical engineering thermodynamics. fourth edition. Mc Graw Hill,Inc.New York (1987).
- [6] Renon, H., and J. M. Prausnitz, AIChE J., 1968, 14, 135.
- [7] Scatchard, G., and G. M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc, 1964, 86, 133.
- [8] Scott.R.L., J.Chem.Phys.1956, 25, 193.
- [9] Kang, Choon-Hyoung,. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase two-polymer systems, Ph.D Thesis, university of Delaware,(1988)
- [10] Abrams D.S, Prausnitz J.M. Aiche.j, 21-116 (1975).
- [11] Abram.D .S; Prausnitz .J. M, AIChE J .USA, 21, no 1, p.1975, 116-28.
- [12] G. Maurer and J. M. Prausnitz., Fluid Phase Equilibria, 2(2) :91–99, 1978.
- [13] Sébastien Teychené,. Maîtrise du Polymorphisme dans les Procédés de Cristallisation de Produits d'Intérêts Pharmaceutiques : Application à La Cristallisation de l'Eflucimibe, Thèse de Doctorat, INP Toulouse, (2004).
- [14] Prausnitz, J. M., R. N. Lechtenthaler and E. G. Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria," 3rd ed., Prentice-Hall (1999).

- [15] Bondi, A. Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses. J. Wiley & sons, New York, 1968.
- [16] K. Fischer, J. Gmehling., Fluid Phase Equilibria, 112(1995)1-22
- [17] M. Born, *Zeit. Phys.*, **1920**, *1*, 45
- [18] Y. Marcus. *Ion Solvation*; Wiley Chichester, **1985**.
- [19] Sandler, S.(ed): Models for thermodynamic and phase Equilibria calculations, Dekker, New York, 1995.
- [20] A. Merzougui, A. Hasseine, A. Kabouche, M. Korichi, Fluid Phase Equilibria, 309(2011)161–167.
- [21] A. Merzougui, A. Bonilla-Petriciolet, A. Hasseine, D. Laiadi, N. Labed, Fluid Phase Equilibria, 388(2015) 25.

# **Chapitre IV**

## **Matériels et Méthodes expérimentales**

---

## Chapitre IV

# Matériels et Méthodes Expérimentales

*Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour les systèmes électrolytes et non-électrolytes (Eau /1-propanol/hexane), (Eau+butanol +sel) et (Eau+dichlorométhane+sel) à 25° C et 20° C respectivement. La détermination des données d'équilibre liquide-liquide a été réalisée par la méthode de point trouble [1-7].*

### IV.1. Produits utilisés :

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

**Tableau IV.1.** Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés [8].

	Pureté (%)	Poids moléculaire (g/mole)	Densité $d$	Indice de Réfraction ( $n_D$ )
Eau (H <sub>2</sub> O)	-	18.015	0.997	1.3333
1-propanol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O )	99.99	60.095	0.800	1.3837
Hexane (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	99.98	86,175	0.659	1.3723
1-Butanol C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	99.98	74.120	0.810	1.399
dichlorométhane CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	99.99%	84.900	1.326	1.445

## IV.2. Appareillages :

Les poids et fractions de chaque phase sont déterminés à l'aide d'un réfractomètre analogique de type EUROMEX RD 645 et une balance analytique (modèle Nahita 5034/200) avec une précision de  $\pm 10^{-4}$  g.

## IV.3. Technique expérimentale :

### IV.3.1. pour le système non-électrolyte Eau(1)+1-Propanol(2)+Hexane(3) à 25°C.

L'équilibre entre phases liquides du système ternaire met en jeu trois constituants : diluant (Eau), soluté (1-propanol) et solvant (Hexane).

L'introduction du solvant dans le mélange soluté – diluant provoque l'apparition de deux phases liquide, la première riche en diluant qui l'on appelle raffinat, la seconde riche en solvant dite extrait.

### IV.3.1.1. Courbe d'étalonnage :

Des mélanges binaires de volumes connus des deux constituants présentant une miscibilité partielle, sont préparés (pour la miscibilité des différents constituants dans l'eau voir, Tableau (III.2)). Le troisième constituant est ajouté progressivement au mélange à l'aide d'une burette. Le mélange ternaire obtenu est agité à température donnée, à l'aide d'un barreau magnétique doucement pour permettre une bonne vision et observation de la disparition de la turbidité au point trouble. Après cette disparition (à volume connu du soluté), et à l'aide d'une micropipette, une petite quantité de la solution est prise afin de mesurer l'indice de réfraction de chaque échantillon préparé à l'aide du réfractomètre de type **EUROMEX RD 645** à une précision estimée de  $10^{-4}$ . Les différentes courbes d'étalonnages seront utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour la partie suivante sont montrées ci-dessous :

**Tableau IV.2** : Miscibilité des différents constituants dans l'eau [8].

Substance	Miscibilité dans l'eau (g/100g d'eau)
Glycérol	Totalement miscible
1-propanol	Totalement miscible
hexane	9.5 mg/L

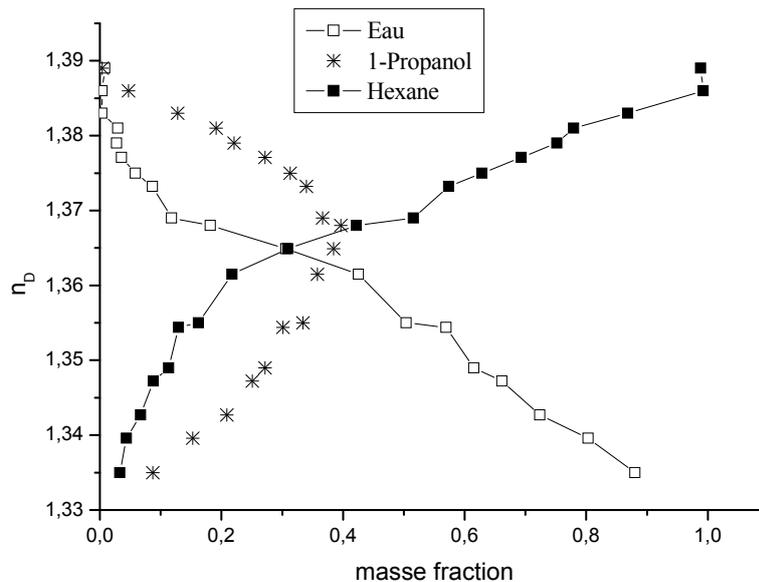


Figure IV.1 : Courbes d'étalonnage pour le système Eau/ 1-Propanol /Hexane à 298K.

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

Les courbes binodales ont été déterminées en utilisant la méthode du 'Cloud-Point'(point trouble) décrite en détail [1-7] par plusieurs chercheurs. Les lignes d'attache ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction décrite en détail par Merzougui *et al* [9]

L'indice de réfraction de chaque phase à l'équilibre correspondant à chaque extrémité des lignes d'attache est mesuré afin de pouvoir déterminer leurs compositions. La marche à suivre, pour tracer point par point les courbes d'équilibre des systèmes considérés par la méthode de mesure de l'indice de réfraction.

#### IV.3.1.3. détermination des droites d'équilibres (Tie-Line) :

Des mélanges ternaires de solvant, soluté et de diluant de volume égal à 80ml mais avec de concentrations différentes sont préparés. L'agitation de 2 heures assure l'homogénéité du contenu des tubes et facilite le transfert de matière entre les deux phases.

A température ambiante l'équilibre thermodynamique est réalisé en laissant le mélange au repos pendant 24 heures. Les deux phases sont alors séparées par décantation.

Des échantillons de la phase organique et de la phase aqueuse sont soumis à la mesure de l'indice de réfraction.

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

#### IV.3.2. pour le système électrolyte Eau(1)+1-butanol /dichlorométhane(2)+sel(3) :

Des mélanges binaires de volumes connus pour les deux constituants (Eau + 1-butanol ou dichlorométhane) et (Eau+sel) présentant une miscibilité partielle, sont préparés afin de déterminer la solubilité de chaque composé organiques et les sels dans l' eau. Les résultats de miscibilité binaire obtenus sont comparés avec ceux de la littérature [8], voir le tableau (IV.2).

**Tableau IV.3** : solubilité des différents constituants dans l'eau.

Substance	Miscibilité dans l'eau	Miscibilité dans l'eau
	(g/L d'eau) <b>Ce travail</b>	(g/L d'eau). Lit.
Chlorure de Sodium (NaCl)	356.8 g/L	360 g/L
Chlorure de Potassium(KCl)	352.6 g/L	355 g/L
Chlorure de lithium (LiCl)	838.5 g/L	845 g/L
Nitra de sodium (NaNO <sub>3</sub> )	912.7g/L	921 g/L
1-butanol	71.65 g/L	73 g/L
dichlorométhane	16.8 g/L	17.5 g/L

##### IV.3.2.1. Les courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnages sont déterminées à partir des solutions claires homogènes (une seule phase), contenant les deux constituants (eau, solvant organique).

Les données d'étalonnage du système (Eau+1-butanol) et (Eau+dichlorométhane) sont présentées dans les figures (IV.2 et IV.3).

## IV.3.2.2. Détermination des droites d'équilibres

Un mélange contenant trois constituants (eau + 1-butanol ou dichlorométhane + sel) a été préparé. Le mélange a été agité avec un agitateur magnétique pendant 2 h, pour assurer le contact intime entre les phases, l'équilibre est atteint en laissant le mélange dans une ampoule à décanter de 250 ml au repos d'au moins 24 heures pour permettre la séparation des deux phases.

Des échantillons de la phase organique et la phase aqueuse ont été prélevés avec une seringue. Ensuite, une évaporation de la phase aqueuse a été effectuée pour déterminer la masse de sel dans cette phase, puis nous mesurons l'indice de réfraction de mélange binaire (Eau+solvant).

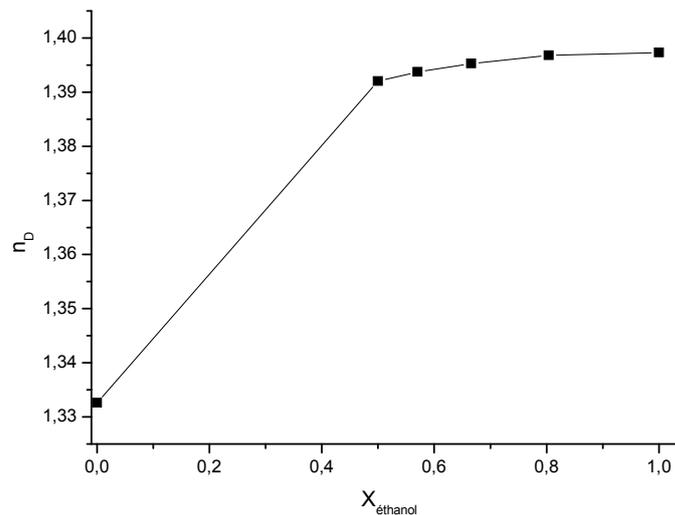
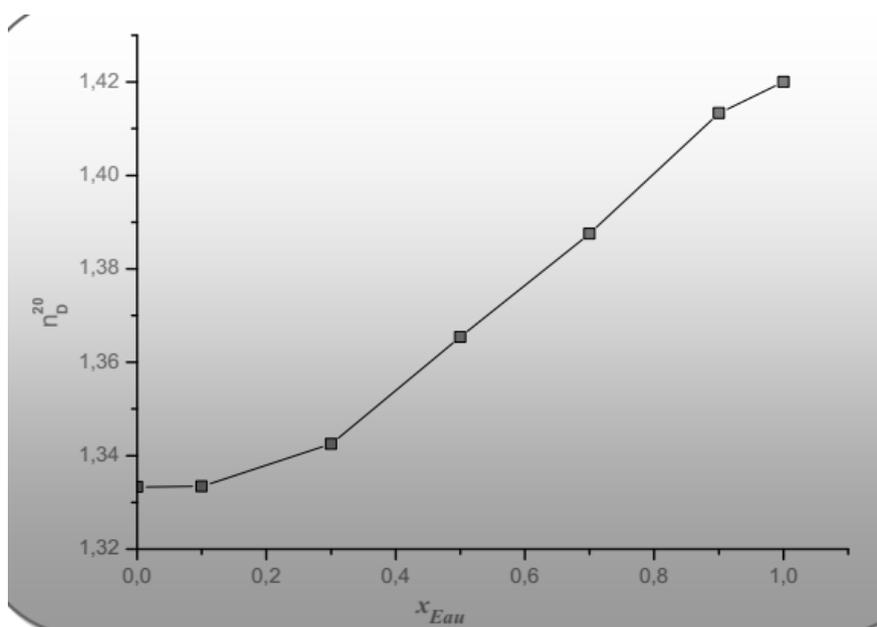


Figure IV. 2 : Courbes d'étalonnage pour le système binaire Eau+ 1-butanol à 298.15K



**Figure IV. 3** : Courbes d'étalonnage pour le système binaire Eau+dichlorométhane à 293.15K

**IV.4. Références bibliographiques de chapitre IV**

- [1] S.W. Briggs, E.W. Comings, *Ind. Eng. Chem.* 35 (1943) 411–417.
- [2] J.J. Otero, J.F. Comesana, ~ J.M. Correa, A. Correa, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000)898–901.
- [3] J.J. Otero, J.F. Comesana, ~ J.M. Correa, A. Correa, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001)1452–1456.
- [4] T.M. Letcher, S. Ravindran, S.E. Radloff, *Fluid Phase Equilib.* 71 (1992) 177–188.
- [5] A. Merzougui et al, *Fluid Phase Equilib.*309 (2011) 161–167.
- [6] D.Laiadi, A.Hasseine, A.Merzougui, *Fluid Phase Equilib.*313 (2011)114–120
- [7] A.Merzougui, A. Hasseine, D.Laiadi, *Fluid Phase Equilib.* 324 (2012) 94–101.
- [8] <https://en.wikipedia.org/wiki/> (page consulté le 14/12/2017).
- [9] A.Merzougui, expérimentation, modélisation et optimization des équilibres liquide-liquide, thèse de doctorat en sciences, Université de Biskra, 2013.

# **Chapitre V**

## **Discussion des Résultats**

---

## Chapitre V

# Discussion des Résultats

---

### V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus (expérimentales et de la modélisation). Ce chapitre est subdivisé en trois parties, Les deux premières sont consacrées aux résultats expérimentaux de l'équilibre entre phases liquides des systèmes non-électrolytes et électrolytes.

La troisième partie est consacrée à la modélisation et l'optimisation de l'équilibre liquide-liquide des mélanges étudiés. L'estimation des paramètres d'interaction binaires des modèles thermodynamiques tels que : NRTL, UNIQUAC et *Extended* UNIQUAC est basée sur un code de MatLab.

---

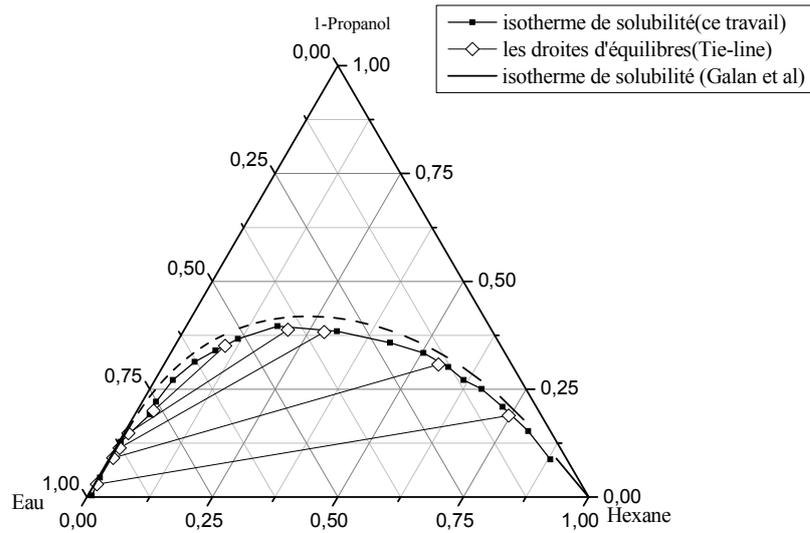
## V.2 Résultats expérimentaux :

---

### V.2.1 Etude du système ternaire Eau(1)+1-propanol(2)+hexane(3) :

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire (Eau+Propanol+hexane) à 298.15 K.

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (V.1) et montrés dans les tableaux (V.1& V.2).



**Figure V.1** : courbe de miscibilité et Tie-line du système Eau+1-Propanol+Hexane à 25°C

**Tableau V-1** : Données expérimentales de l'isotherme de miscibilité du système ternaire {eau (1) +1-Propanol (2) + Hexane (3)} à T= 298.15 K.

Eau	1-Propanol	Hexane	$n_d$
0.8800	0.0873	0.0327	1.3350
0.8033	0.1527	0.0440	1.3396
0.7237	0.2090	0.0673	1.3427
0.6615	0.2507	0.0878	1.3472
0.6152	0.2715	0.1133	1.3490
0.5693	0.3014	0.1293	1.3544
0.5040	0.3339	0.1621	1.3550
0.4252	0.3576	0.2172	1.3615
0.3061	0.3846	0.3093	1.3649
0.1817	0.3964	0.4219	1.3680
0.1178	0.3665	0.5157	1.3690
0.0864	0.3398	0.5738	1.3732
0.0585	0.3132	0.6283	1.3750
0.03553	0.2715	0.6930	1.3771
0.0275	0.2208	0.7517	1.3790
0.0294	0.1912	0.7794	1.3810
0.0035	0.1280	0.8685	1.3830
0.0040	0.0470	0.9923	1.3860
0.0081	0.0037	0.9882	1.3890

**Tableau V-2 :** les droites d'équilibres (Tie line) du système ternaire {eau (1) +1-Propanol (2) + Hexane (3)} à T= 298.15 K.

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>
0.0051	0.0297	0.9652	0.7462	0.1887	0.0651
0,0073	0.0904	0.9023	0.5469	0.3071	0.146
0.0083	0.1135	0.8782	0.2817	0.3823	0.336
0.0084	0.1481	0.8435	0.2063	0.3881	0.4056
0.0325	0.2002	0.7673	0.0999	0.3505	0.5496

Les figures (V-1 et V-2), représentent les données d'équilibre entre phases liquides (Courbe de miscibilité et les droites d'équilibre) du système ternaire Eau(1)+1-Propanol(2)+Hexane(3) à 298K, d'après *Treybal* [1] le type de ce système ternaire et de type I. Les données expérimentales obtenues dans cette étude sont comparé avec celles de *A. I. Vorobeve et al* [2]. (1967). Cette comparaison montre que les résultats obtenus dans ce travail sont fiables.

#### V.2.1.1. Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide :

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

##### V.2.1.1.1. Le coefficient de distribution ou de partage:

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

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

$$D_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}} \quad (\text{V.1})$$

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

### V.2.1.1. 2. Facteur de Sélectivité(S) :

Dans le cas où l'on cherche à choisir un solvant pour séparer un soluté, on doit prendre également en compte la sélectivité pour le solvant.

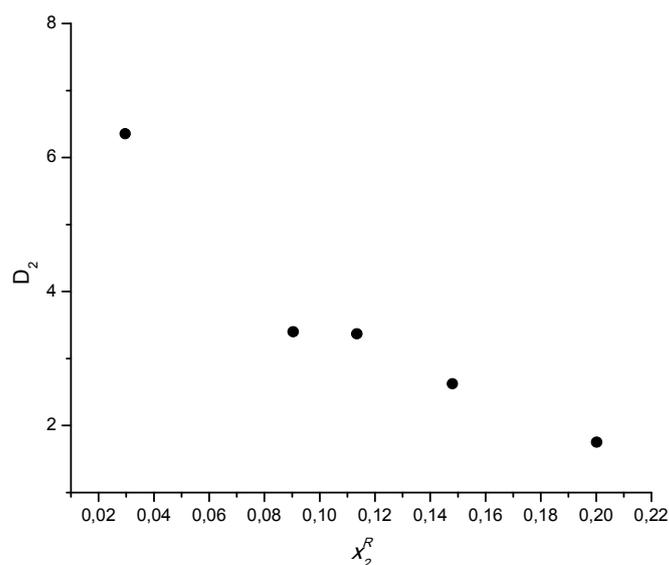
Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation S qui est donné par [3-5] :

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{(x_{23}/x_{21})}{(x_{13}/x_{11})} \quad (\text{V.2})$$

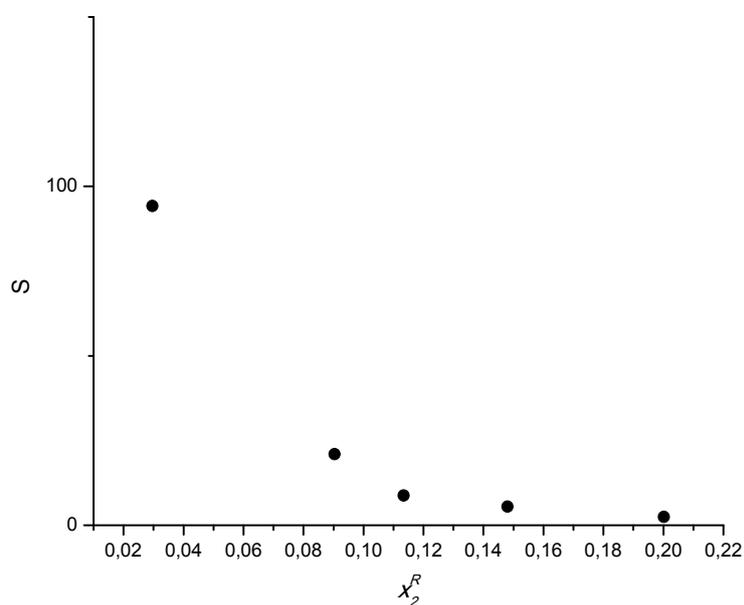
Le tableau ci-dessous donne les valeurs expérimentales du coefficient de distribution  $D_i$  et la sélectivité  $S$  du système : {Eau(1)+1-Propanol(2)+Hexane(3) à 298K.

**Tableau. V.3:** Coefficient de distribution( $D$ ) et la sélectivité ( $S$ ) du système : {Eau(1) +1-Propanol(2) +Hexane(3) à 298K.

$D_1$	$D_2$	$S$
0.0674	6.3535	94.2002
0.1618	3.3971	20.9947
0.3826	3.3683	8.8036
0.4809	2.6205	5.4497
0.7163	1.7507	2.4442



**Figure V.2 :** Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau (1)+1-Propanol(2) +Hexane(3), à 298K



**Figure V.3:** Evolution des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau(1)+1-Propanol(2) +Hexane(3), à 298K.

L'évolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse est tracée sur les figures (V.2 et V.3). D'après la Figure (V-3) et le tableau (V-3), on note que tous les valeurs du facteur de séparation de 1-

propanol (D<sub>2</sub>) obtenus sont supérieures à 1 (variant entre 1.7507 et 6.3535), ce qui signifie la capacité du hexane à extraire le 1-propanol de l'eau. Ainsi, on constate que le solvant (hexane) a un facteur de séparation (S) plus élevé (variant 2.4442 et 94.2002).

### V.2.1.1.3. Fiabilité des données d'équilibres

La fiabilité des données expérimentales (Tie-line) peut être vérifiée par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias [6] et Hand [7] avec des expressions définies par les équations (V.3) et (V.4), respectivement :

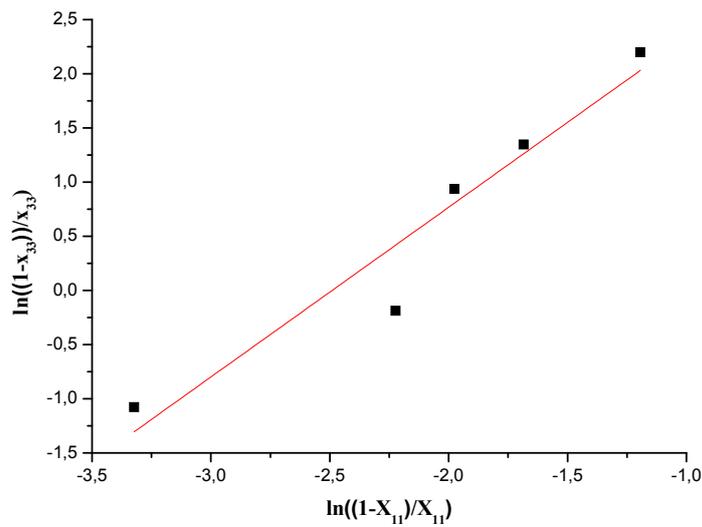
$$\ln \left[ \frac{1-x_{33}}{x_{33}} \right] = a_1 + b_1 \ln \left[ \frac{1-x_{11}}{x_{11}} \right] \quad (\text{V.3})$$

$$\ln \left[ \frac{x_{21}}{x_{11}} \right] = a_2 + b_2 \ln \left[ \frac{x_{23}}{x_{33}} \right] \quad (\text{V.4})$$

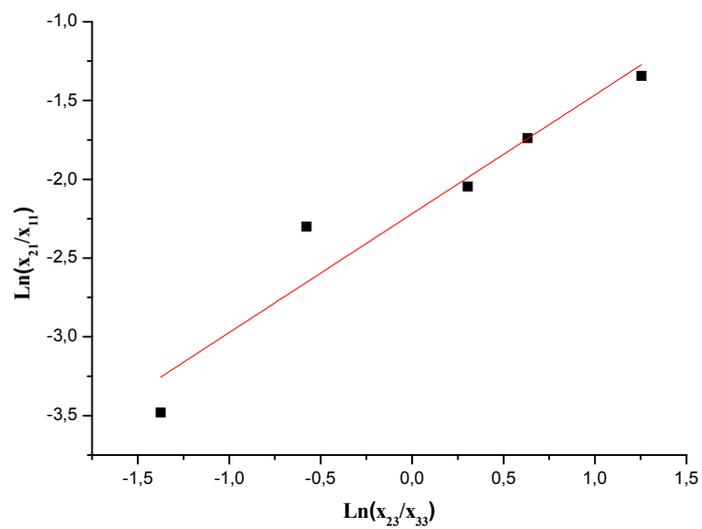
Où  $x_{11}$  et  $x_{21}$  sont les fractions massique de l'eau et de 1-propanol dans la phase aqueuse respectivement, tandis que  $x_{23}$  et  $x_{33}$  sont les fractions massiques de 1-propanol et hexane dans la phase organique respectivement.  $a_1, b_1, a_2$  et  $b_2$  sont les paramètres des corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand respectivement. L'estimation de ces paramètres est réalisée à l'aide de logiciel de graphisme et de régression (Origine 8). Les valeurs de ces paramètres de chaque modèle ainsi le facteur de régression ( $R^2$ ) obtenus sont rapportés dans le tableau IV-4. Les deux modèles de corrélation sont représentés graphiquement dans les figures (V-4 et V-5) pour le système étudié.

**Tableau V-4 :** Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour les systèmes ternaire {Eau(1) +1-propanol(2) +hexane(3)} à T= 298.15K.

<i>Système ternaire</i>	<i>Corrélations</i>					
	<b>Othmer-Tobias</b>			<b>Hand</b>		
	$a_1$	$b_1$	$R^2$	$a_2$	$b_2$	$R^2$
Eau+1-propanol+hexane	3.9019	1.5669	0.9056	0.7542	-2.218	0.9065



**Figure V-4 :** Corrélation d'Othmer-Tobias.



**Figure V-5 :** Corrélation de Hand.

D'après les valeurs du facteur de régression( $R^2$ ) montrés dans le Tableau (V-4) et les Figures (V-4 et V-5), il peut être conclu que les données d'équilibre liquide-liquide obtenus sont fiables.

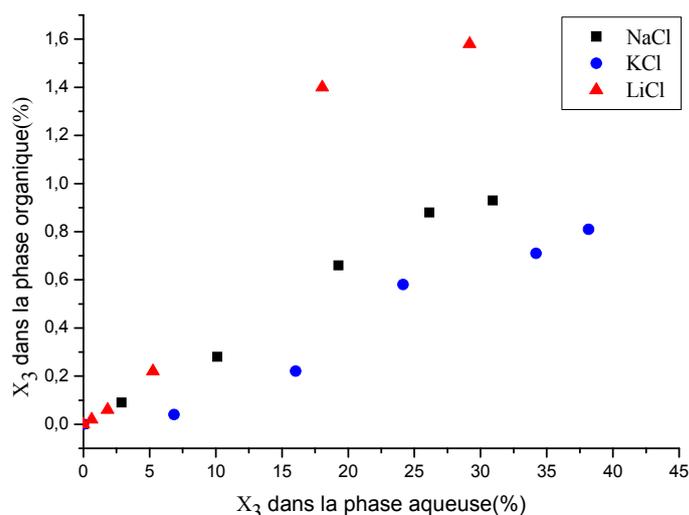
### V.2.2. Etude du système ternaire Eau(1) +solvant(2) +sel(3) :

Dans cette partie nous avons présenté les différents résultats expérimentales de l'équilibre entre phases liquides des systèmes électrolytes partiellement miscible tels que : Eau+1-Butanol+sel et Eau+dichlorométhane+sel à 25°C et 20°C respectivement.

#### V.2.2.1. Equilibre Liquide-Liquide du System Eau-1-Butanol-SEL :

##### V.2.2.1. 1. *Distribution de sel :*

La figure (V-6), illustre la distribution de différents sels utilisés dans ce travail. D'après cette figure, la solubilité des sels inorganique dans la phase aqueuse est plus grande par rapport la phase organique(les points expérimentaux sont en dessous de la première bissectrice). On l'observe aussi, que la solubilité de chlorure de lithium (LiCl) est plus grande que celle de KCl et NaCl dans la phase organique.

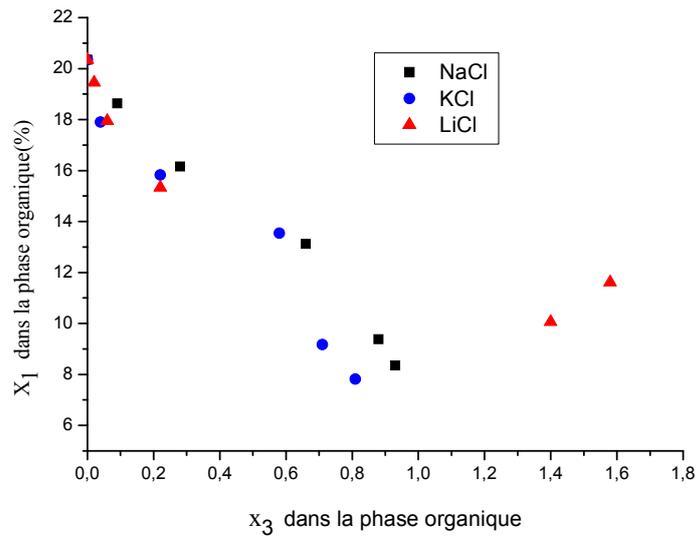


**Figure V-6:** Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le Système binaire, Eau +1-butanol à 298K.

#### V.2.2.1. 2. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+1-butanol :

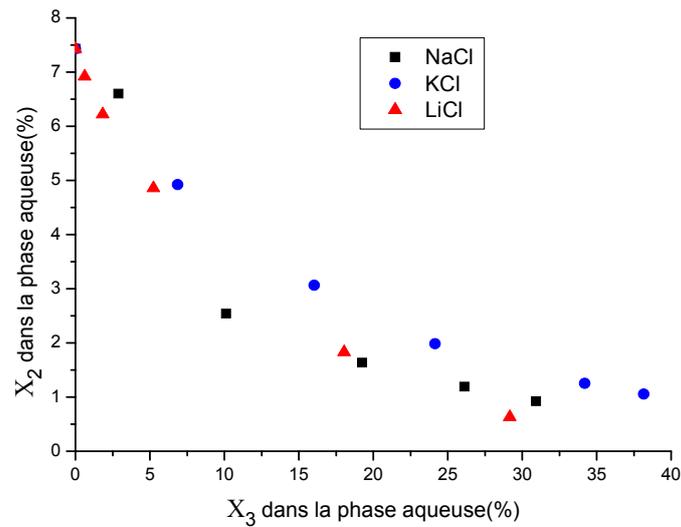
Dans cette partie, nous comparons l'effet des sels tels que : KCl, NaCl et LiCl l'équilibre entre phases liquides.

La figure (V-7), montre bien que la fraction massique de l'eau dans la phase organique est diminuée avec l'augmentation de la concentration de sel dans la même phase.



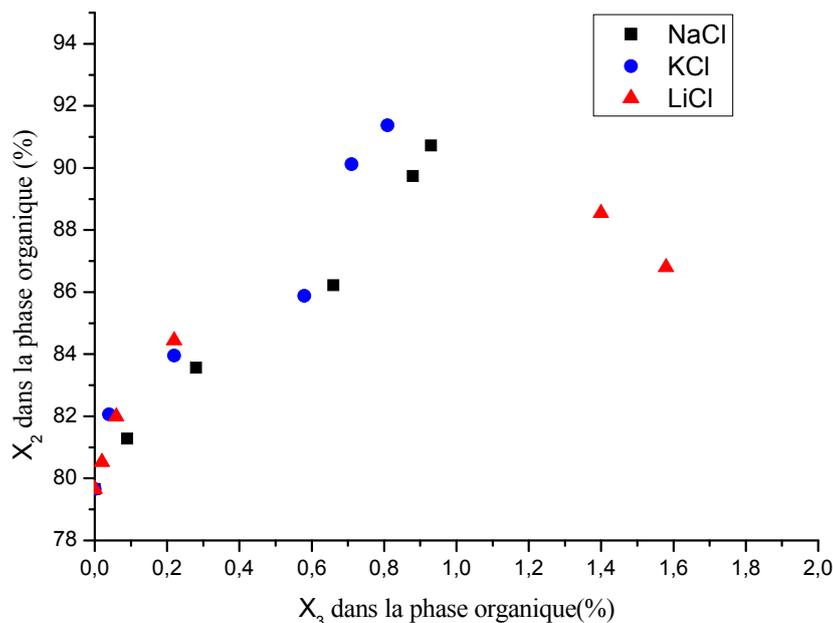
**Figure V-7:** Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire : Eau +1-butanol à 298K.

La figure (V-8), montre bien que la fraction massique de 1-butanol dans la phase aqueuse est diminuée avec l'augmentation de la concentration du sel. Cela peut être expliqué par une solvation préférentielle des molécules d'eau autour des ions de sel, fait qui encourage la migration des molécules de 1-butanol (solvant) vers la phase organique. Ces résultats confirment que l'addition des trois sels (KCl, NaCl, LiCl), a provoqué le 'Salting-out' de 1-butanol de la phase aqueuse vers la phase organique. On l'observe aussi, que le 'Salting-out' est remarquable dans le cas de LiCl par rapport les autres sels et une similarité dans l'influence de NaCl et KCl, Ceci peut être expliqué par les faibles solubilités des deux sels dans la phase organique.



**Figure V-8 :** ‘Salting-out’ efficacité pour le système Eau +1-butanol à 298K

La figure (V-9), illustre la variation de fraction massique de 1-butanol dans la phase organique en fonction de la concentration de sel inorganique. On voit clairement que la concentration de 1-butanol est augmentée proportionnellement avec la concentration de sel. Donc on peut dire que l’addition du sel, a contribué à décroître la solubilité de solvant (1-butanol) dans la phase aqueuse, fait qui encourage la migration des molécules de 1-butanol (solvant) vers la phase organique



**Figure V-9 :** ‘Salting-out’ efficacité pour le système Eau +1-butanol

### V.2.2.1. 3. Présentation des données d'équilibre dans le diagramme triangulaire

Les résultats expérimentaux en fonction des fractions massique sont représentés dans les tableaux (V-5, V-6 et V-7) et illustrent sur les figures (V-10, V-11 et V-12) :

**Tableau V-5** : Données d'équilibre pour le système Eau/1-butanol/NaCl à 298K

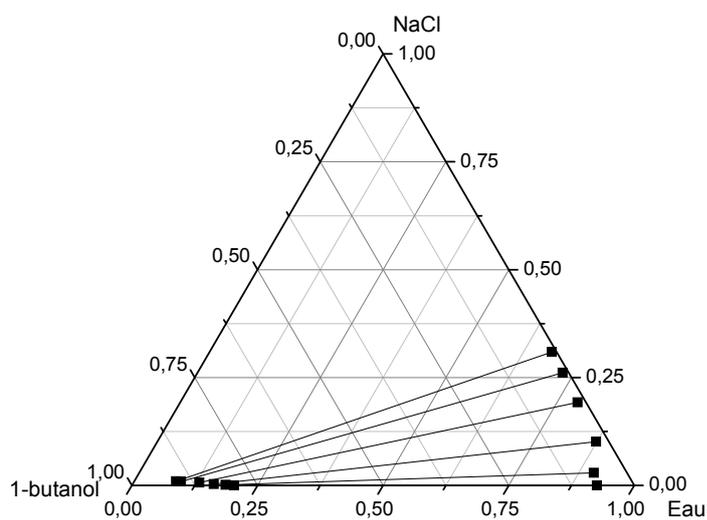
NaCl					
Phase organique			Phase Aqueuse		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$
20.35	79.65	0.00	92.57	7.43	0.00
18.63	81.28	0.09	90.51	6.60	2.89
16.16	83.56	0.28	87.34	2.54	10.12
13.12	86.22	0.66	79.11	1.63	19.26
9.38	89.74	0.88	72.68	1.19	26.13

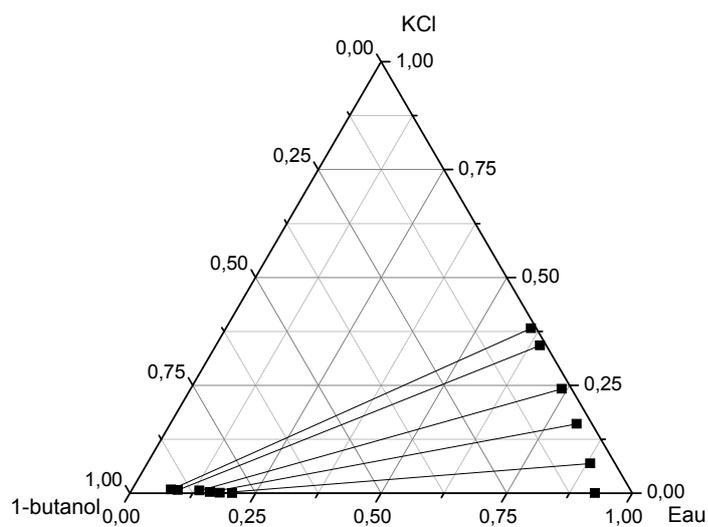
**Tableau V-6** : Données d'équilibre pour le système Eau/1-butanol/KCl à 298K

KCl					
Phase organique			Phase Aqueuse		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$
20.35	79.65	0.00	92.57	7.43	0.00
17.90	82.06	0.040	88.22	4.92	6.86
15.83	83.95	0.22	80.91	3.06	16.03
13.54	85.88	0.58	73.87	1.98	24.15
09.17	90.12	0.71	64.55	1.25	34.20

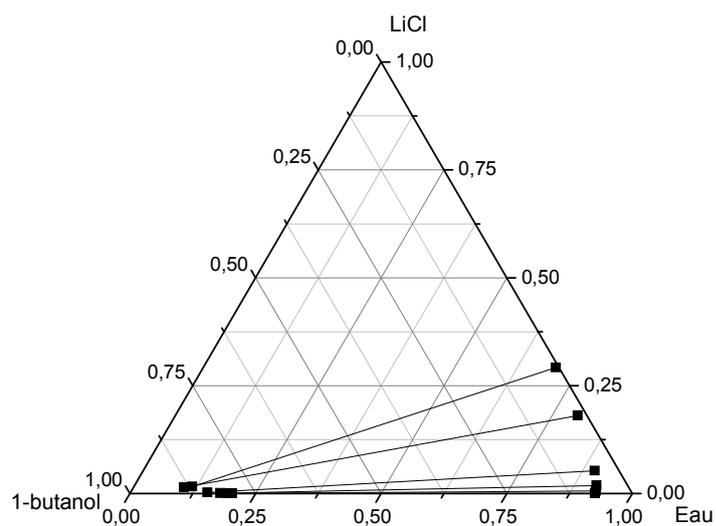
**Tableau V-7:** Données d'équilibre pour le système Eau/1-butanol /LiCl à 298K.

LiCl					
Phase organique			Phase Aqueuse		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$
20.35	79.65	0.00	92.57	7.43	0.00
19.45	80.53	0.02	92.46	6.92	0.62
17.95	81.99	0.06	91.95	6.22	1.83
15.33	84.45	0.22	89.89	4.86	5.25
10.06	88.54	1.40	80.12	1.83	18.05

**Figure V-10:** Les données d'équilibres (conodales) du système Eau/1-butanol/NaCl



**Figure V-11:** Les données d'équilibres (conodales) du système Eau/1-butanol/KCl



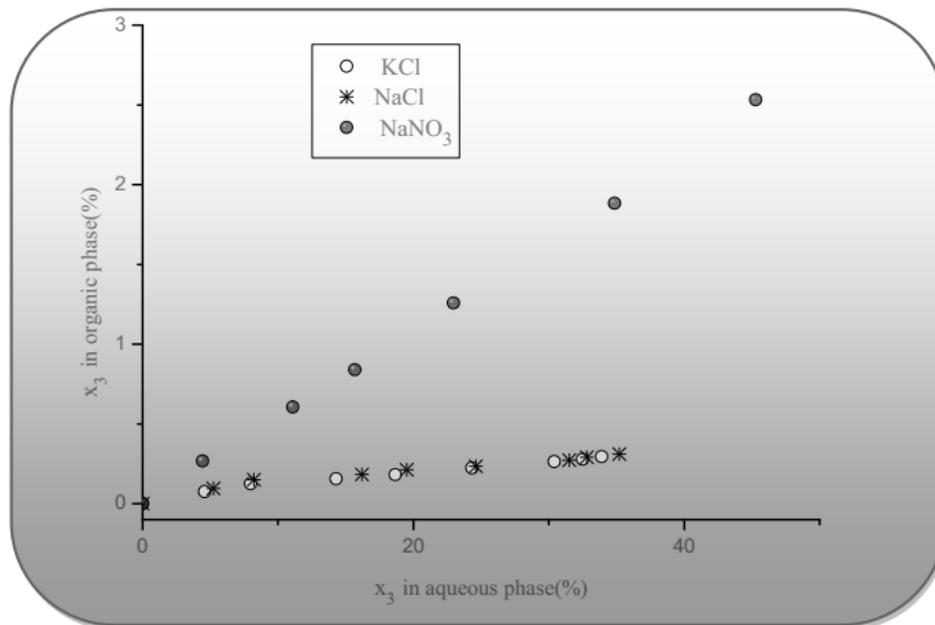
**Figure V-12:** Les données d'équilibres (conodales) du système Eau/1-butanol/LiCl.

D'après les figures ci-dessus, le domaine de miscibilité est très petit dans le cas de chlorure de lithium (LiCl) par rapport les autres sels.

### V.2.2.2. Equilibre liquide-liquide du system Eau-DCM-SEL à 293K

#### V.2.2.2.1. Distribution de sel :

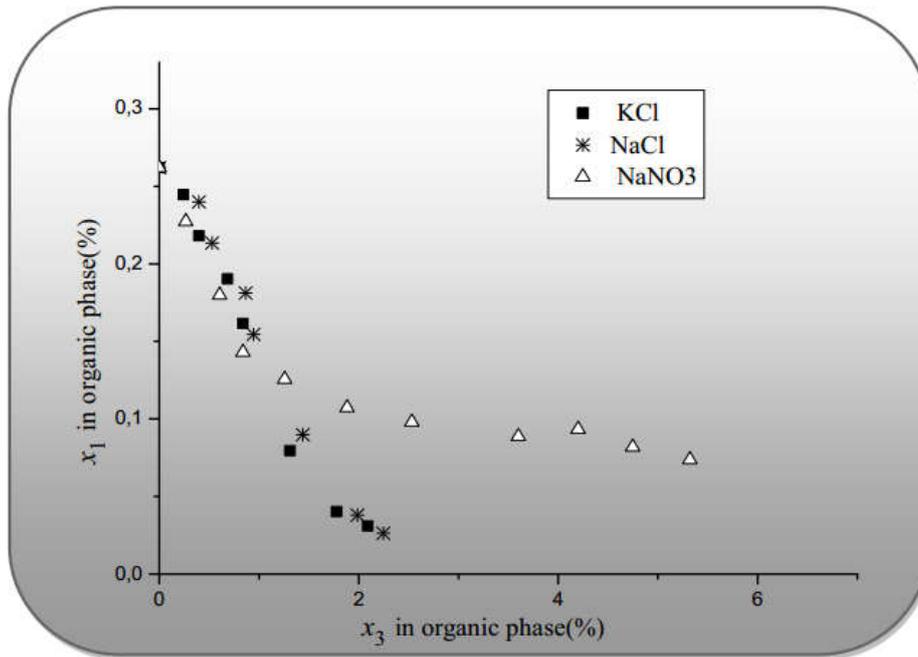
La figure (V.13), montre la distribution des sels (KCl, NaCl, NaNO<sub>3</sub>), il peut être remarqué que les courbes correspondantes sont en dessous de la bissectrice ce qui confirme la plus grande solubilité des sels dans la phase aqueuse par rapport à la phase organique. Il est bien clair d'après cette figure que la distribution pour le cas de NaNO<sub>3</sub> est plus grande que celle de KCl, NaCl dans les mêmes phases.



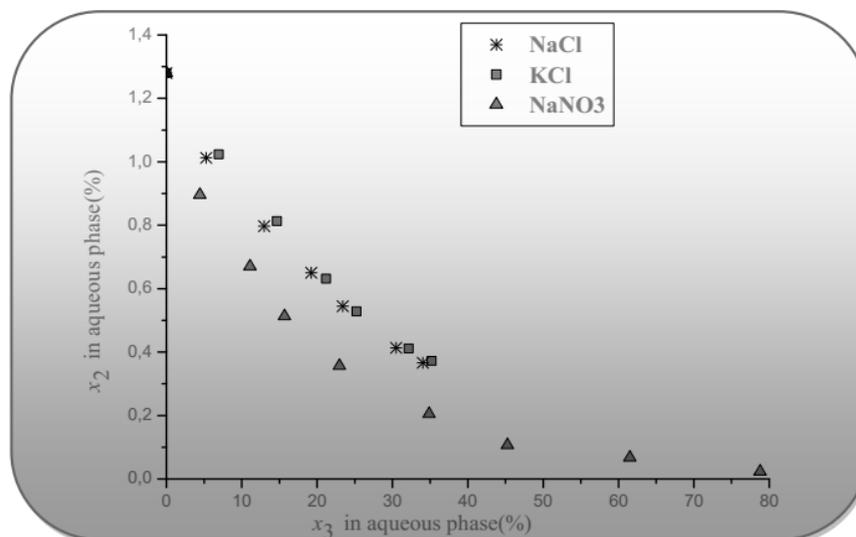
**Figure V.13:** Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau +DCM à 293K

#### V.2.2.2.2. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+Dichloromethane

Dans cette partie, nous avons comparés l'effet de trois sels (NaCl, KCl et NaNO<sub>3</sub>) sur la distribution de l'eau et de solvant dans les deux phases (organique et aqueuse) :



**Figure V.14:** Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire : Eau +DCM à 293K.



**Figure V.15 :** 'Saltin-out' efficacité pour le système Eau +DCM, à 293K

Les courbes de distributions représentées dans les figures (V.14 et V.15) concernant le chlorure de potassium (KCl), le chlorure sodium (NaCl) et le nitrate de sodium (NaNO<sub>3</sub>), respectivement, confirment que l'addition des sels a effectivement altéré la distribution de dichlorométhane entre les deux phases liquides

(engendré la diminution des solubilités mutuelles de l'eau et de Dichlorométhane). La figure (V.14), montre bien que la quantité d'eau diminue dans la phase organique avec l'augmentation de la concentration de sel. La figure (V.15), montre bien que la quantité de DCM diminué dans la phase aqueuse et par conséquence augmenté dans la phase organique. Ces résultats confirment que l'addition des trois sels (KCl, NaCl, NaNO<sub>3</sub>), a provoqué le 'Salting out' de DCM de la phase aqueuse vers la phase organique.

Ceci peut être expliqué par une insuffisance de molécule d'eau autour des molécules organiques causée par les espèces ioniques du sel. Les molécules d'eau se rassemblent autour des ions du sel encourageant ainsi la migration des molécules de dichlorométhane vers la phase organique.

Cependant le 'salting-out' de DCM par NaNO<sub>3</sub> est plus prononcé que par le NaCl et KCl. Cette figure montre aussi une certaine similarité dans l'influence de NaCl et KCl sur la distribution de DCM entre les deux phases. Ceci peut être expliqué par les faibles solubilités des deux sels dans la phase organique.

---

## V.3. Partie théorique :

---

### V.3. 1. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL et UNIQUAC :

L'objectif de l'identification paramétrique appliquée aux équilibres de phases est de permettre par le modèle thermodynamique la meilleure reproduction des valeurs expérimentale d'équilibre de phase en optimisant les paramètres d'interaction intervenant dans le modèle. Dans cette section, nous avons testé comparer une nouvelle méthode d'optimisation appelée algorithme de pollinisation des fleurs(APF) afin d'identifié les paramètres d'interaction de modèle thermodynamique NRTL et UNIQUAC pour différentes systèmes multicomposant.

### V.3. 2. Test de l'algorithme :

De nombreux systèmes ternaires et quaternaires de test ont été proposés pour évaluer l'algorithme proposé. Notre algorithme a été programmé en Matlab 2013, et les expérimentations ont été faites sur une machine MacBook Pro - 15.4" - Core 2 Duo - 4 Go RAM. Les mélanges ternaires et quaternaires utilisés pour tester cet algorithme sont présentées dans la Table (V.8)

**Tableau V-8:** Mélanges ternaires et quaternaires pour testé l'algorithme.

<i>N° Système.</i>	<i>système ternaire: A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> + A<sub>3</sub></i>	<i>T, K</i>	<i>Référence</i>
1	Eau + levulinic acid + diméthyle succinate	298.15	[8]
2	Eau + levulinic acid + glutarate	298.15	[8]
3	Eau + levulinic acid + diméthyle adipate	298.15	[8]
4	Eau + levunilic acid + isoamyl alcohol	298.15	[9]
5	Eau + levunilic acid + hexanol	298.15	[9]
6	Eau + levunilic acid + decanol	298.15	[9]
7	Eau + 1-butanol + $\beta$ -pinene	298.15	[10]
8	Eau + 1-butanol + $\alpha$ -pinene	298.15	[10]
9	Eau + 1-butanol + limonene	298.15	[10]
10	Eau + butyric acid + diethyl adipate	298.2	[11]

11	Eau + butyric acid + diethyl glutarate	298.2	[11]
12	Eau + butyric acid + diethyl succinate	298.2	[11]
13	palm oil + oleic acid + anhydrous éthanol	318.2	[12]
14	palm oil + palmitic acid + anhydrous éthanol	318.2	[12]
<i>No.</i>	<i>Système Quaternaire A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> + (A<sub>3</sub> + A<sub>4</sub>)</i>	<i>T, K</i>	<i>Référence</i>
1	Palm oil + palmitic acid + (ethanol93.9%+ Eau6.10%)	318.2	[12]
2	Palm oil + palmitic acid + (ethanol87.59%+ Eau12.41%)	318.2	[12]
3	Palm oil + acide oleic + (ethanol 93.9%+ Eau6.10%)	318.2	[12]
4	Palm oil + oleic acid+ (ethanol 87.59% + Eau12.41%)	318.2	[12]
5	Limonène + carvone + (éthanol 89.02% + Eau10.98%)	298.2	[13]
6	Limonène + carvone + (éthanol 76.36% + Eau23.64%)	298.2	[13]
7	Limonène + carvone + (éthanol 70.96%+ Eau29.04%)	298.2	[13]
8	Limonène + carvone + (éthanol68.67% + Eau31.33%)	298.2	[13]

### V.3. 2. 1. Critères de performance

Dans le cas d'un problème non convexe, les algorithmes ne peuvent plus être jugés sur la qualité de la solution fournie. De ce fait, de nombreuses métriques ont été définies, afin de juger de la qualité de la solution. Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons les métriques utilisées pour évaluer les méthodes choisies.

**Tableau V-9:** les scénarios possibles pour l'évaluation des algorithmes.

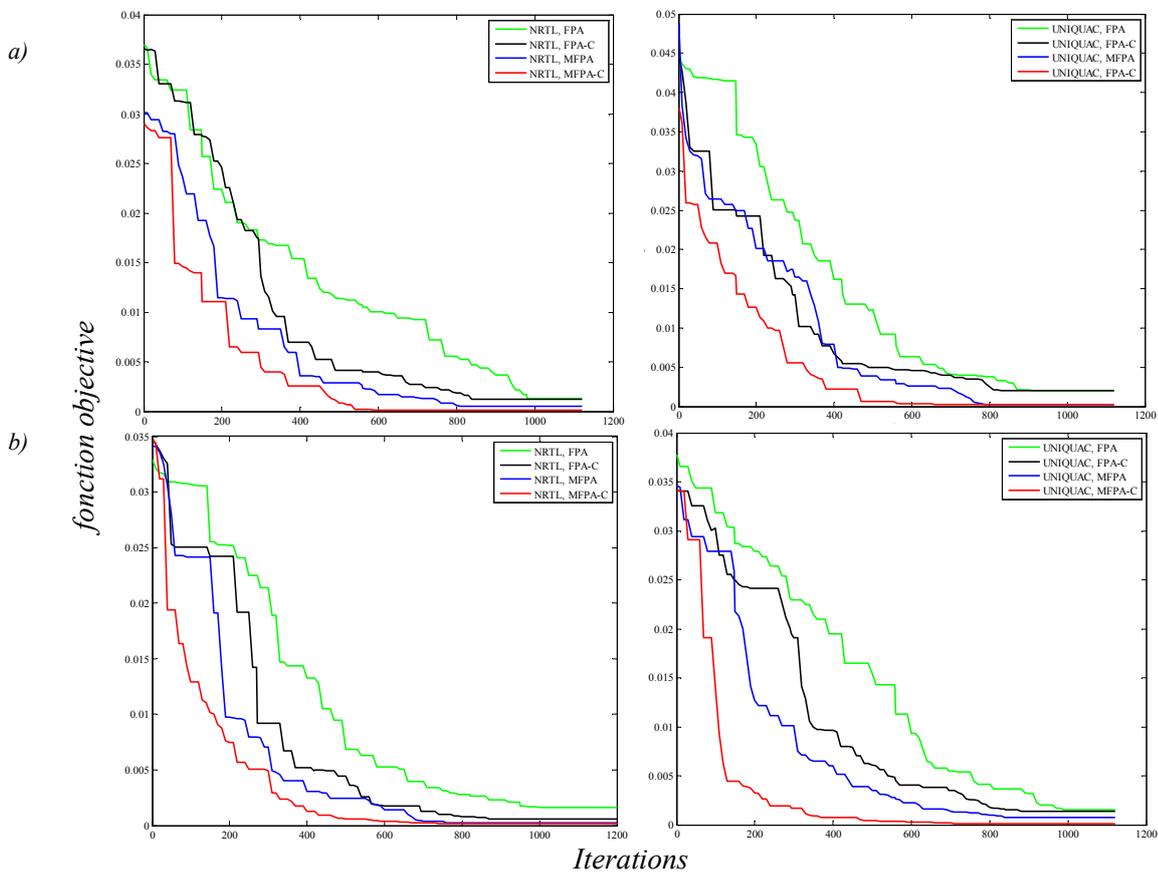
<b>algorithmes</b>	<b>Stratégie de recherche</b>	<b>Contraintes</b>
APF, MAPF, GA, HSA, SA, BSOA	Scénario 1 : stochastique	Sans contraintes
	Scénario 2 : stochastique	Avec contraintes
	Scénario 3 : Stochastique + Locale	Sans contraintes
	Scénario 4 : Stochastique + Locale	Avec contraintes

Les résultats obtenus avec la méthode de pollinisation des fleurs (MAPF et MAPF) sont comparés à quelques algorithmes tels que : les algorithmes génétiques, la méthode de recuit simulé et la méthode de harmonie [14].

### V.3.2.2. le nombre maximal d'itération (Itérations)

La variation de la valeur de fonction objective en fonction du nombre d'itérations est montrée dans les figures (V.16a-b). On l'observe que les 600<sup>ème</sup> générations de MFPA-C sont suffisantes pour donner un ensemble de paramètres optimums pour les deux modèles thermodynamiques (NRTL et UNIQUAC).

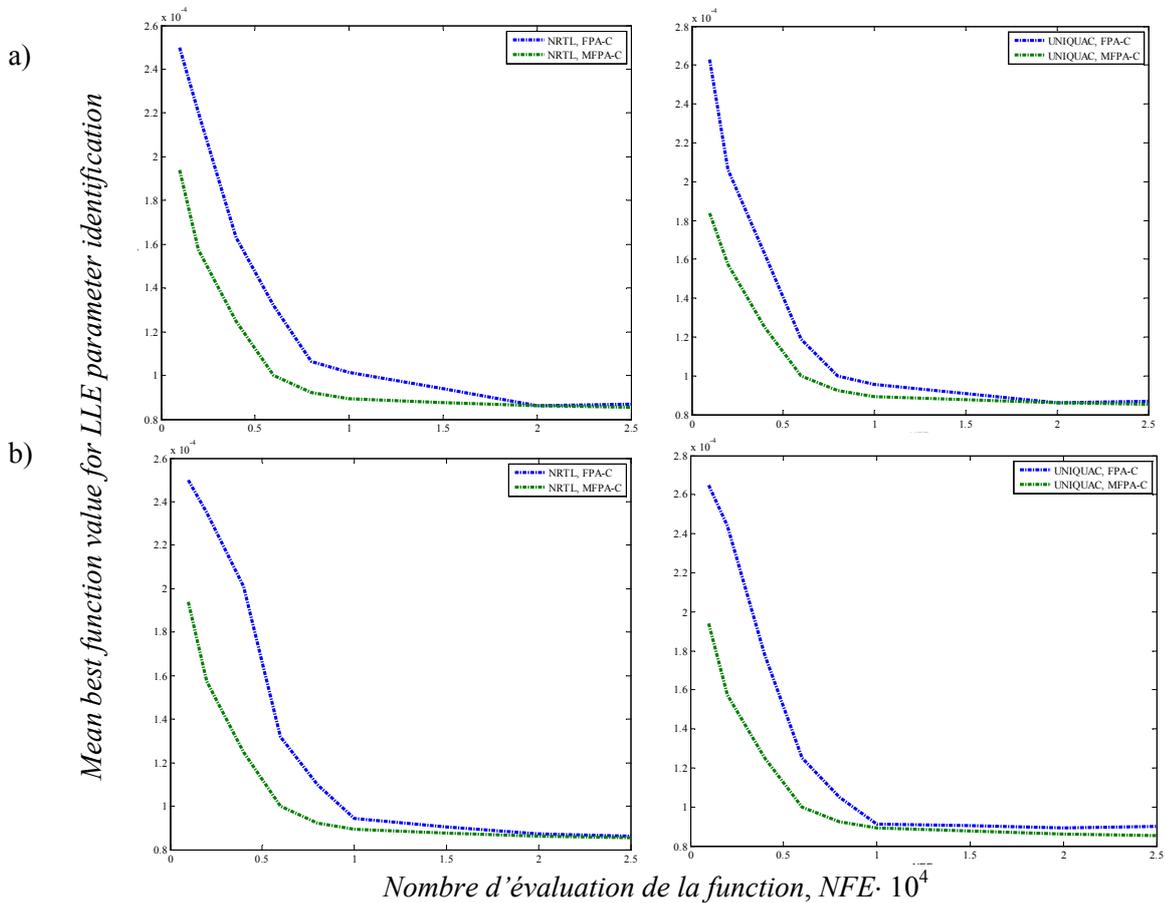
D'autre part, le nombre de génération doit être choisi de façon à réaliser un bon compromis entre le temps de calcul et la qualité du résultat.



**Figure V.16.** Fonction objective vs. Nombre d'itérations, pour les mélanges: a) eau+ acide levulinic + diméthyle succinate à 298 K et b) palm oil + acide palmitique + éthanol + eau à 318.2 K.

### V.3.2.3. Le nombre de fonction évaluation *NFE*

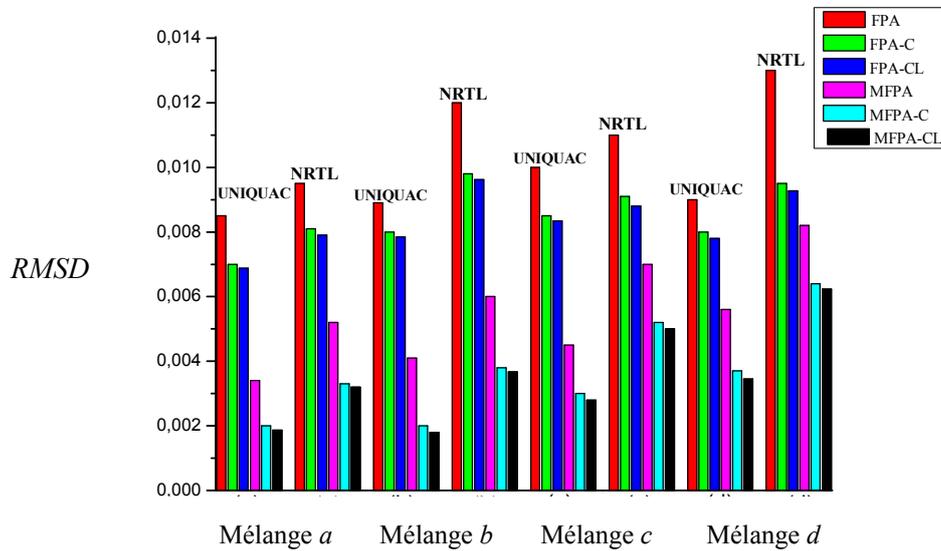
Le choix de nombre de fonction évaluation (*NFE*) est important, un *NFE* trop petite évoluera probablement vers un optimum local peu intéressant. Un *NFE* trop grande entraînera un temps de convergence excessif. Le *NFE* doit être choisie de façon à réaliser un bon compromis entre le temps de calcul et la qualité du résultat. La figure (V.17a-b), présente l'effet de nombre de fonction évaluation *NFE* sur la convergence de l'algorithme vers les valeurs optimales des paramètres d'interaction pour les deux modèles thermodynamiques (NRTL et UNIQUAC). Cette figure, permet d'observer qu'une valeur de *NFE* égale à  $1.5 \cdot 10^4$  et  $2 \cdot 10^4$  pour MFPA-C et FPA, respectivement est suffisant pour donner une valeur minimale de la fonction objective.



**Figure V.17.** Fonction objective vs. NEF, pour les mélanges: a) eau+ acide levulinic + diméthyle succinate à 298 K et b) palm oil + acide palmitique + éthanol + eau à 318.2 K.

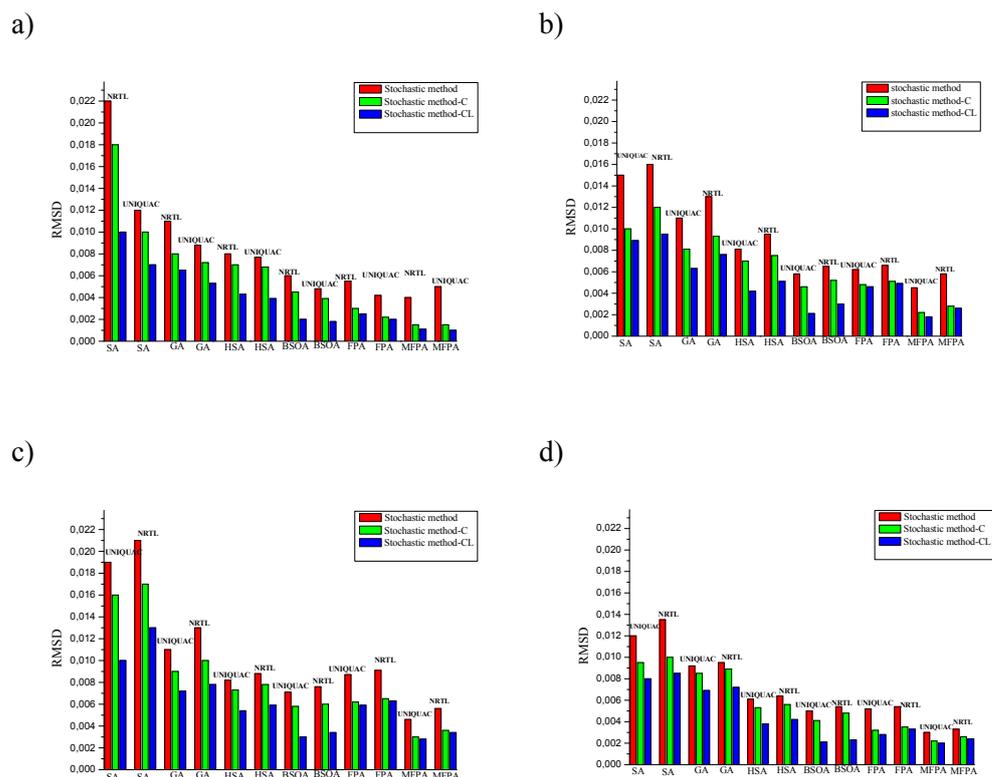
Les valeurs de RMSD pour les différents scénarios sont présentées dans la figure (V-18). Ces valeurs présentent la performance de chaque algorithme pour la prédiction de l'équilibre de phases liquides, ainsi l'estimation des paramètres d'interaction des modèles NRTL et

UNIQUAC. Il a été également constaté que les valeurs de RMSD obtenues à l'aide MFPA-CL sont petites par rapport les autres scénarios.

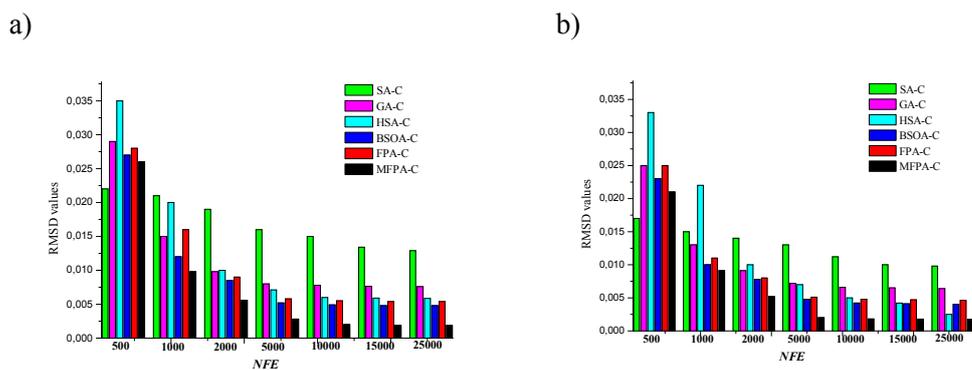


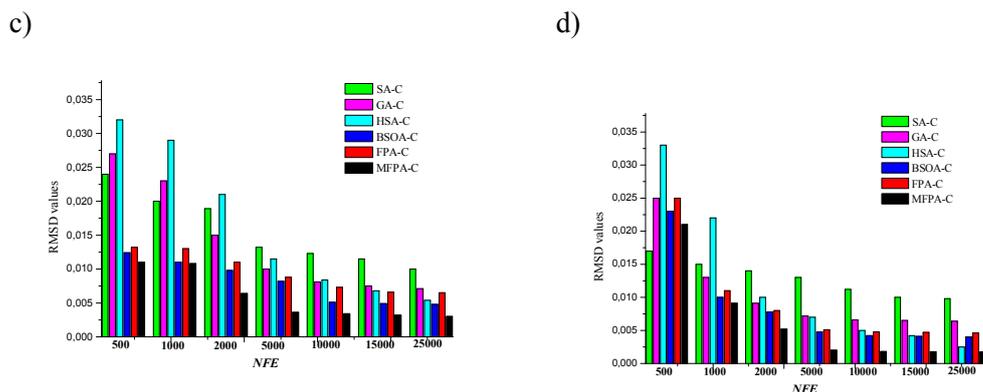
**Figure V.18.** Comparaison entre les valeurs de RMSD pour les mélanges: **a)** eau + acide levulinic + diméthyle succinate à 298.15K, **b)** eau+ acide levulinic + glutarate a 298.15K, **c)** palm oil + acide palmitique + éthanol + eau a 318.2 K and **d)** limonène + carvone + éthanol + eau a 298.2 K.

Les figures (V.19 et V.20), présentent une comparaison en terme de RMSD et  $NEF$  entre les algorithmes suivants : FPA, MFPA, NMS, GA, SA, GA-NMS, SA-NMS et HSA pour les deux modèles thermodynamiques (NRTL et UNIQUAC). En terme de RMSD, On voit d'après la figure(V.19) que tous les algorithmes avec le scénario 4 converge vers la solution optimale avec des petites valeurs de RMSD par rapport les autres scénarios. La figure (V.20), illustre l'effet de valeur de NEF sur la convergence des algorithmes choisis pour le problème de l'identification, on voit d'après cette figure(V.20) que la méthode MFPA avec le scénario 4 présente une meilleure identification par rapport les autres méthodes (un faible nombre d'itération). On peut constater que l'algorithme d'harmonie (HSA) converge vers la solution optimale, cependant le nombre d'itération doit être très important avant d'avoir un résultat satisfaisant.



**Figure V.19.** Comparaison entre les algorithmes d’optimisation en terme de RMSD pour les mélanges: a) eau + acide levulinic + diméthyle succinate à 298.15 K, b) eau + levulinic acide + glutarate à 298.15 K, c) palm oil + acide palmitique + éthanol + eau à 318.2 K and d) limonène+ carvone + éthanol + water a 298.2 K.





**Figure V.20.** Comparaison entre les algorithmes d'optimisation en terme de  $NEF$  pour les mélanges: a) eau + acide levulinic + diméthyle succinate à 298.15 K, b) eau + levulinic acide + glutarate à 298.15 K, c) palm oil + acide palmitique + éthanol + eau à 318.2 K and d) limonène+ carvone + éthanol + water a 298.2 K.

Les meilleures valeurs des paramètres d'interaction obtenues pour les différents systèmes (ternaires et quaternaires) de teste de notre code d'optimisation, ainsi les valeurs de RMSD sont montrées dans les tableaux (V-10 à V-13) suivants:

**Tableau V-10 :** Les paramètres d'interaction de NRTL et les valeurs de RMSD pour les différents systèmes ternaires étudié.

N°. System.	Paramètres d'interaction, [K]						RMSD			
	$A_{12}$	$A_{21}$	$A_{13}$	$A_{31}$	$A_{23}$	$A_{32}$	FPA	FPA-C	MFPA	MFPA-C
1	70.58	65.82	1307.06	561.48	325.47	-415.35	0.0092	0.0082	0.0059	0.0016
2	73.18	49.80	539.58	843.77	407.66	735.23	0.0086	0.0071	0.0058	0.0013
3	102.40	67.59	1122.87	603.88	856.11	371.93	0.0100	0.0090	0.0086	0.0048
4	114.40	76.38	1051.97	388.06	1205.35	579.46	0.0093	0.0073	0.0059	0.0035
5	93.21	88.25	873.92	284.65	907.63	323.32	0.0096	0.0080	0.0067	0.0015
6	158.68	283.51	1122.89	997.03	792.38	541.69	0.0121	0.0093	0.0091	0.0063
7	372.29	-183.72	1280.17	479.83	1053.45	809.12	0.0113	0.0095	0.0080	0.0047
8	382.21	-122.61	1197.56	511.38	1008.41	827.05	0.0088	0.0072	0.0064	0.0045
9	528.27	-155.32	1231.13	408.16	1120.92	981.54	0.0097	0.0083	0.0076	0.0048
10	-247.37	-339.83	997.60	513.48	1266.58	874.92	0.0075	0.0051	0.0048	0.0030
11	-122.85	-507.18	1305.28	492.61	1100.42	672.08	0.0079	0.0059	0.0069	0.0022
12	-318.21	-282.95	1191.62	686.73	1295.48	755.33	0.0091	0.0069	0.0077	0.0050
13	687.83	450.72	958.17	465.09	1184.57	928.60	0.0110	0.0090	0.0085	0.0067
14	1033.56	718.23	1262.93	385.87	987.61	425.88	0.0098	0.0079	0.0058	0.0031

**Tableau V-11** : Les paramètres d'interaction d'UNQUAC et les valeurs de RMSD pour les différents systèmes ternaires étudié.

No. System.	Paramètres d'interaction, [K]						RMSD			
	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	A <sub>13</sub>	A <sub>31</sub>	A <sub>23</sub>	A <sub>32</sub>	FPA	FPA-C	MFPA	MFPA-C
1	-283.10	425.39	1120.72	886.15	1368.91	425.85	0.0088	0.0066	0.0066	0.0010
2	-83.51	261.10	1034.05	628.37	1286.47	536.18	0.0082	0.0048	0.0052	0.0015
3	197.82	381.21	1126.94	465.14	1371.37	526.18	0.0110	0.0086	0.0082	0.0044
4	319.45	238.67	1053.23	548.18	1203.98	779.71	0.0093	0.0058	0.0058	0.0030
5	-98.27	416.71	1007.88	892.31	1317.02	686.47	0.0086	0.0046	0.0064	0.0018
6	451.11	763.36	1279.77	1055.48	1362.15	825.61	0.0154	0.0098	0.0083	0.0058
7	518.72	-397.85	927.16	-243.32	1180.33	926.42	0.0103	0.0087	0.0071	0.0042
8	959.72	183.65	1042.63	-311.82	1295.44	717.06	0.0087	0.0040	0.0061	0.0038
9	1153.45	621.92	946.27	-418.62	1316.73	483.37	0.0089	0.0052	0.0069	0.0041
10	753.48	-285.26	829.54	-575.83	1082.65	716.02	0.0073	0.0038	0.0050	0.0021
11	910.12	-435.78	1295.49	-821.58	1312.65	541.48	0.0077	0.0041	0.0067	0.0013
12	1125.47	276.13	1050.35	-387.56	1379.62	791.05	0.0082	0.0057	0.0073	0.0015
13	-273.21	432.13	812.44	589.97	1281.89	354.08	0.0097	0.0073	0.0081	0.0048
14	186.73	709.24	1104.58	967.81	1308.62	649.34	0.0089	0.0066	0.0078	0.0055

**Tableau V-12** : Les paramètres d'interaction de NRTL et les valeurs de RMSD pour les différents systèmes quaternaires étudié.

Sy.No	Paramètres d'interaction, [K]						RMSD			
	A <sub>12</sub> , A <sub>21</sub>	A <sub>13</sub> , A <sub>31</sub>	A <sub>14</sub> , A <sub>41</sub>	A <sub>23</sub> , A <sub>32</sub>	A <sub>24</sub> , A <sub>42</sub>	A <sub>34</sub> , A <sub>43</sub>	FPA	FPA-C	MFPA	MFPA-C
1	688.87, 733.01	460.79, 937.14	1547.98, 1509.81	684.79, 1117.00	837.17, 754.86	1216.73, 702.21	0.0096	0.0062	0.0065	0.0042
2	674.73, 718.90	446.69, 923.11	1533.82, 1495.65	670.62, 1102.87	823.10, 740.76	1202.78, 688.19	0.0095	0.0080	0.0048	0.0036
3	645.17, 538.87	176.11, 474.62	1347.80, 1224.61	453.09, 857.90	643.28, 626.39	726.92, 305.22	0.0120	0.0096	0.0050	0.0022
4	787.78, 681.50	318.63, 617.23	1490.38, 1367.21	595.61, 1000.51	785.89, 769.00	869.53, 447.74	0.0098	0.0086	0.0076	0.0065
5	1266.14, 619.5	1032.48, 266.24	728.35, 543.58	1357.07, 1237.47	613.69, 1075.56	-49.80, 531.67	0.0132	0.0098	0.0080	0.0068
6	1206.14, 632.03	1020.74, 283.98	685.68, 598.81	1381.57, 1218.92	605.52, 1092.76	-81.00, 568.89	0.0098	0.0088	0.0078	0.0060
7	1270.29, 656.33	1030.93, 262.32	698.52, 570.63	1379.42, 1224.77	610.22, 1096.29	-72.24, 568.48	0.0200	0.0110	0.0082	0.0071
8	1261.52, 624.18	1046.79, 285.86	708.83, 550.58	1352.33, 1228.74	611.08, 1090.17	-58.82, 543.86	0.0180	0.0105	0.0089	0.0052

**Tableau V-13** : Les paramètres d'interaction d'UNIQUAC et les valeurs de RMSD pour les différents systèmes quaternaires étudié.

Sy.No	Paramètres d'interaction, [K]						RMSD			
	A <sub>12</sub> , A <sub>21</sub>	A <sub>13</sub> , A <sub>31</sub>	A <sub>14</sub> , A <sub>41</sub>	A <sub>23</sub> , A <sub>32</sub>	A <sub>24</sub> , A <sub>42</sub>	A <sub>34</sub> , A <sub>43</sub>	FPA	FPA-C	MFPA	MFPA-C
1	288.23, -518.37	201.06, -212.16	1245.09, 462.18	-217.46, 175.92	772.83, 796.52	243.46, -126.23	0.0086	0.0062	0.0052	0.0026
2	261.82, -507.93	185.18, -199.42	1228.23, 481.79	-215.04, 170.11	769.43, 792.74	239.26, -122.58	0.0092	0.0076	0.0045	0.0020
3	345.73, -450.61	213.11, -164.06	1173.42, 439.84	-200.92, 218.25	658.91, 721.67	228.63, -127.78	0.010	0.0091	0.0042	0.0010
4	678.70, 1310.60	713.32, -252.96	373.48, 675.68	1302.70, -295.48	1426.90, 1097.20	-782.92, 485.56	0.0120	0.0096	0.0073	0.0035
5	376.23, 1137.81	1092.57, 996.73	1242.03, 1298.31	434.63, -422.79	1019.76, 314.46	873.32, 1025.44	0.0098	0.0078	0.0065	0.0028
6	372.56, 1102.37	1115.97, 990.58	1260.18, 1285.77	429.18, -426.02	1015.21, 310.99	871.07, 1022.05	0.0095	0.0072	0.0080	0.0042
7	385.22, 1098.75	1146.18, 1002.26	1265.85, 1281.16	431.52, -425.93	1011.87, 313.65	867.48, 1026.71	0.0160	0.0098	0.0077	0.0052
8	387.61, 1092.83	1149.28, 1006.44	1268.36, 1275.94	425.74, -422.32	1009.52, 311.88	786.12, 1026.54	0.0120	0.0095	0.0066	0.0043

Les tableaux ci-dessus, montrent l'efficacité de code Matlab développé pour le problème d'identification des paramètres d'interaction de modèle thermodynamique. D'après les résultats obtenus en terme RMSD, nous pouvons dire que la méthode de pollinisation des fleurs (APF et MAPF) permet d'obtenir la solution optimale et aussi le temps de recherche dans le cas ou l'optimisation est avec contraintes (avec les équations de fermetures) est plus faible que celui sans contraintes.

### V.3. 2. 4. L'effet de l'élimination des paramètres d'interaction :

Dans cette partie, nous étudierons l'effet de l'élimination des paramètres d'interaction sur la valeur de RMSD afin d'optimiser le domaine de recherche ainsi réduction le temps d'exécution.

**Table V.14.** Résultats de l'identification des paramètres dans des systèmes ternaires et quaternaires sélectionnés en utilisant FPA-C et de MFPA-C avec différents élimination.

système Thermodynamique.	Paramètre Éliminé	RMSD pour modèle NRTL		RMSD pour modèle UNIQUAC	
		FPA-C	MFPA-C	FPA-C	MFPA-C
eau+ acide levulinic + diméthyle succinate	A <sub>12</sub>	0.0087	0.0021	<b>0.0065</b>	0.0018
	A <sub>21</sub>	0.0098	<b>0.0013</b>	0.0072	0.0028
	A <sub>13</sub>	0.0086	0.0035	0.0068	0.0016
	A <sub>31</sub>	0.0094	0.0018	0.0078	<b>0.0011</b>
	A <sub>23</sub>	0.0092	0.0017	0.0069	0.0026
	A <sub>32</sub>	<b>0.0084</b>	0.0023	0.0085	0.0036
eau + acide levulinic + glutarate	A <sub>12</sub>	0.0092	0.0018	0.0070	0.0025
	A <sub>21</sub>	0.0082	0.0021	0.0052	<b>0.0013</b>
	A <sub>13</sub>	0.0078	0.0040	0.0061	0.0013
	A <sub>31</sub>	0.0075	0.0032	0.0054	0.0018
	A <sub>23</sub>	<b>0.0073</b>	<b>0.0015</b>	0.0047	0.0026
	A <sub>32</sub>	0.0083	0.0020	<b>0.0045</b>	0.0035
Palm oil + acide palmitique + (éthanol93.9% + eau 6.10%)	3 paramètres A <sub>ij</sub>	0.0092 <sup>a</sup>	0.0078 <sup>b</sup>	0.0088 <sup>c</sup>	0.0032 <sup>d</sup>
limonène + carvone + (éthanol 76.36% + eau 23.64%)	3 paramètres A <sub>ij</sub>	0.0072 <sup>e</sup>	0.0037 <sup>f</sup>	0.0081 <sup>g</sup>	0.0041 <sup>h</sup>

<sup>a</sup> Les meilleurs paramètres éliminés sont: A<sub>12</sub>, A<sub>31</sub>, A<sub>32</sub>; <sup>b</sup> Les meilleurs paramètres éliminés sont: A<sub>12</sub>, A<sub>14</sub>, A<sub>23</sub>; <sup>c</sup> Les meilleurs paramètres éliminés sont: A<sub>13</sub>, A<sub>34</sub>, A<sub>41</sub>; <sup>d</sup> Les meilleurs paramètres éliminés sont: A<sub>23</sub>, A<sub>24</sub>, A<sub>34</sub>; <sup>e</sup> Les meilleurs paramètres éliminés sont: A<sub>24</sub>, A<sub>31</sub>, A<sub>34</sub>; <sup>f</sup> Les meilleurs paramètres éliminés sont: A<sub>23</sub>, A<sub>34</sub>, A<sub>41</sub>; <sup>g</sup> Les meilleurs paramètres éliminés sont: A<sub>21</sub>, A<sub>32</sub>, A<sub>41</sub>; <sup>h</sup> Les meilleurs paramètres éliminés sont: A<sub>13</sub>, A<sub>14</sub>, A<sub>43</sub>.

### V.3. 3. Estimation des paramètres d'interaction pour le système ternaire Eau+1-Propanol+Hexane à 298K.

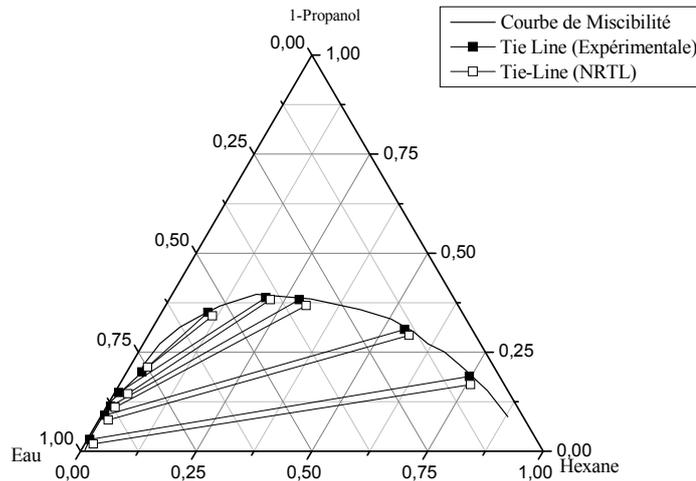
Dans cette section, nous appliquons la méthode de pollinisation des fleurs (APF et MAPF) pour calculer l'équilibre entre phases liquides du système ternaire (Eau+1-Propanol+Hexane) à 298K. Les résultats expérimentaux de ce système ternaire ont été utilisés pour déterminer les paramètres d'interaction de modèle NRTL et UNIQUAC.

Le Tableau (V-15), présent les paramètres d'interaction optimales obtenus de chaque modèle thermodynamique. Ces paramètres ont été utilisés pour calculer l'équilibre entre phases liquides de notre système ternaire.

**Tableau V-15 :** Les paramètres d'interaction et les valeurs de RMSD pour le système ternaire {eau (1) + 1-propanol (2) + hexane (3)} à T=298 K.

Modèle	T/K	i-j	A <sub>ij</sub>	A <sub>ji</sub>	RMSD
Thermodynamique					
NRTL paramétrés (cal/mol)	298.15	1-2	183.42	-69.21	0.0308
		1-3	1449.90	1020.30	
		2-3	369.26	192.29	
UNIQUAC paramètres (cal/mol)	298.15	1-2	-290.79	556.16	0.0508
		1-3	899.19	1059.00	
		2-3	670.37	-16.77	

Les résultats de corrélation des données d'équilibres expérimentales pour notre système ternaire (Eau+1-Propanol+Hexane) à 298K sont présentés et comparés avec ceux issus de l'expérimentales, comme montré dans les figures (IV.35), où on constate une très bonne concordance, ce qui démontre la fiabilité des paramètres d'interaction estimés ainsi que la capacité de modèle NRTL.



**Figure IV-21 :** Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) + 1-propanol(2) + hexane(3)} à  $T= 298K$ .

### V.3. 4. Estimation des paramètres d'interaction pour le système ternaire Eau+1-butanol et dichlorométhane+sel.

Dans cette partie, nous appliquons les algorithmes génétiques et la méthode de Nelder-Mead pour estimé les paramètres d'interactions binaires (solvant-solvant, solvant-ion et ion-ion) du système ternaire {(Eau+1-butanol+sel) et (Eau+dichlorométhane+sel)} à 298K et 293K, respectivement. Les résultats expérimentaux obtenus dans la première partie pour chaque système électrolyte ont été utilisés pour l'identification des paramètres d'interactions de modèle *Extended-UNIQUAC*. Les résultats de l'identification et la déviation standard moyenne (RMSD) sont présentés dans le tableau (V-16). La figure (V-22-a-c), illustre une comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats de modélisation par le modèle *Extended-UNIQUAC*. La déviation standard moyenne maximale marquée pour les deux systèmes est de 0.093, ce qui montre la bonne précision du modèle *Extended-UNIQUAC* appliqué.

**Tableau V.16.** Paramètres d'interactions de modèle *Extended-UNIQUAC*

i-j	1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4	RMSD
<b><u>Eau(1)+1-butanol(2)+ Na<sup>+</sup>(3)+Cl<sup>-</sup>(4)</u></b>							
Aij	1058.33	-1087.65	478.54	-888.52	1927.92	-1637.56	0.056
Aji	-685.82	1862.32	-776.21	1586.03	943.11	837.66	
<b><u>Eau(1)+1-butanol(2)+ K<sup>+</sup>(3)+Cl<sup>-</sup>(4)</u></b>							
Aij	986.05	1257.85	957.18	102.55	1124.33	-1008.18	0.083
Aji	-208.69	1468.5	-287.85	1002.08	834.77	1245.53	
<b><u>Eau(1)+1-butanol(2)+ Li<sup>+</sup>(3)+Cl<sup>-</sup>(4)</u></b>							
Aij	1485.47	-768.95	587.49	1025.39	1876.05	1765.68	0.025
Aji	-631.08	1092.36	-538.16	-863.44	1084.88	-753.54	
<b><u>Eau(1)+dichlorométhane(2)+ Na<sup>+</sup>(3)+Cl<sup>-</sup>(4)</u></b>							
Aij	173.55	-1052.5	-1563.25	1763.75	861.92	-358.45	0.093
Aji	128.43	-973.88	-173.56	1283.05	1045.88	684.23	
<b><u>Eau(1)+ dichlorométhane (2)+ K<sup>+</sup>(3)+Cl<sup>-</sup>(4)</u></b>							
Aij	283.22	-1382.85	-985.69	1356.21	1003.00	-765.11	0.051
Aji	361.05	-1086.91	58.75	1635.70	1125.67	1108.82	
<b><u>Eau(1)+ dichlorométhane (2)+ Na<sup>+</sup>(3)+ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(4)</u></b>							
Aij	214.52	-1836.11	1654.35	-687.68	1189.00	-983.45	0.073
Aji	238.44	-935.71	1868.22	137.95	683.74	1259.07	

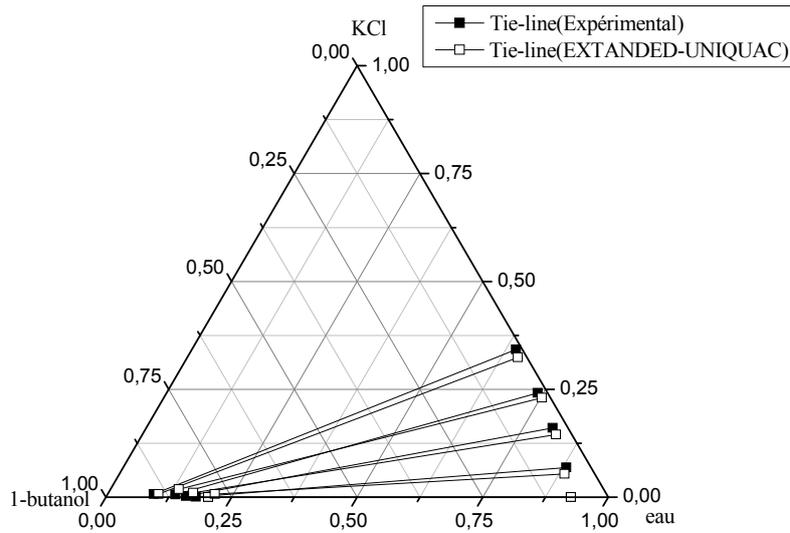


Figure V-22. Diagramme de phase LLE pour le système Eau+1-Butanol+KCl à 298K.

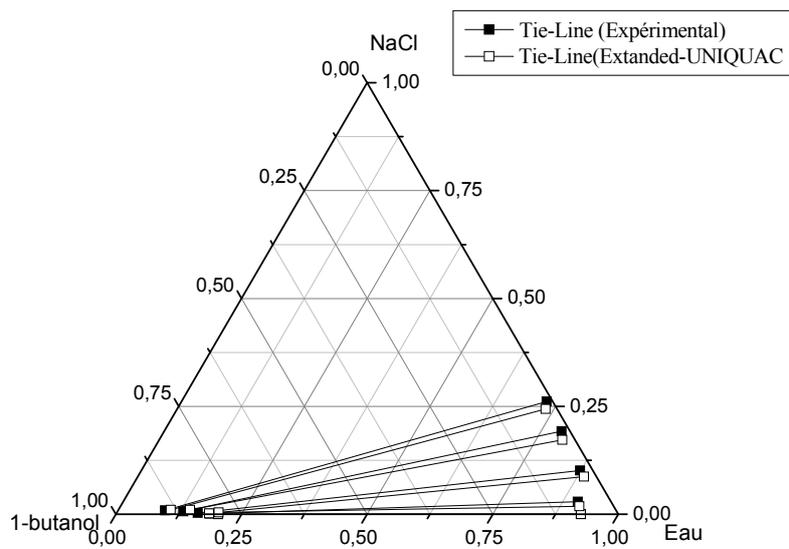
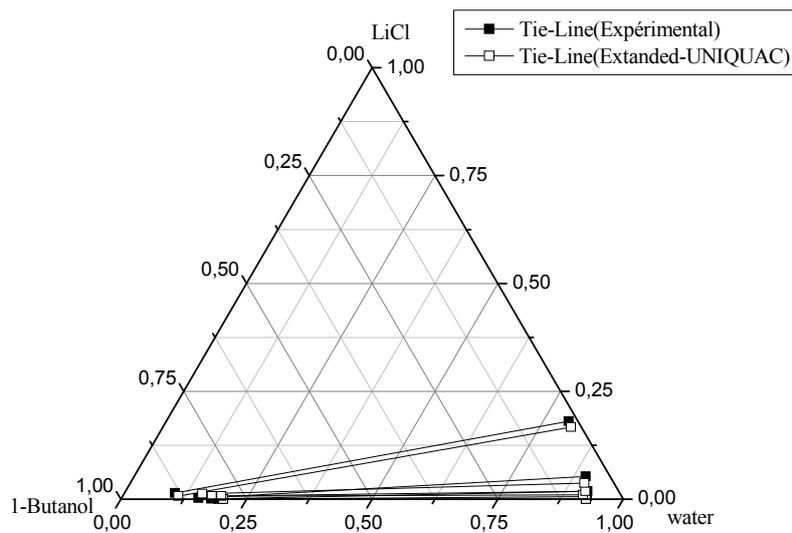


Figure V-23. Diagramme de phase LLE pour le système Eau+1-Butanol+NaCl à 298K.



**Figure V-24.** Diagramme de phase LLE pour le système Eau+1-Butanol+LiCl à 298K.

**V.4. Références bibliographiques du chapitre V**

- [1] R.E. Treybal, Liquid Extraction, McGraw-Hill, New York, 1963
- [2] Vorobeva, A.I.; Karapetyants, M., Kh., Zh. Fiz. Khim. 41(1967) 1144.
- [3] T.M. Letcher, G.G. Redhi, S.E. Radloff, U. Domanska, J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 634–638.
- [4] M. Mohsen-Nia, B. Jazi, H. Amiri, J. Chem. Thermodynamics 41 (2009) 859–863.
- [5] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, S.S. Ashraf, Fluid Phase Equilibria 310(2011)192-197
- [6] D.F. Othmer, P.E. Tobias, Ind. Eng. Chem. 34(1942) 90-692,.
- [7] D.B. Hand, Dimeric distribution, J. Phys. Chem. 34(1930)1961-2000
- [8] H.Uslu, A.Gok and S.I.Kırbaslar, Fluid Phase Equilib.282(2009)20–24
- [9] H. Uslu, A.Gok and S.I.Kırbaslar, Fluid Phase Equilib.273(2008)21–26
- [10] H. Li and K.Tamura, Fluid Phase Equilib.263(2008)223–230.
- [11] A.Gok, S.I.Kırbaslar, H.Uslu and H.G.Gilani, Fluid Phase Equilib.303(2011)71–75
- [12] C.B. Gonçalves and A.J.A. Meirelles, Fluid Phase Equilib.221(2004)139–150
- [13] C.M. Oliveira, et al., Fluid Phase Equilib.,360(2013)233– 238.
- [14] A. Merzougui et al, Fluid Phase Equilib.,388 (2015) 84-92.

## **Conclusion générale**

---

### **Conclusion générale**

Dans ce travail, des mesures expérimentales et des études prédictives ont été effectuées pour comprendre le comportement des équilibres de phases liquide-liquide des systèmes électrolyte et non électrolytes : Eau/dichlorométhane et 1-butanol/sel et Eau/1-propanol/n-hexane à 293K et 298 K respectivement.

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

Nos algorithmes ont été testés dans plusieurs types des systèmes ternaires et quaternaires et pour différents scénarios. Tout d'abord, nous avons montré, que les algorithmes peuvent être une alternative rapide et performante avec le scénario (recherche hybride avec les équations de fermetures), telles que les HyMFPA-CL, HyFPA-CL et HyGA-CL. En suite, ces algorithmes ont été utilisés pour l'identification des paramètres d'interactions des modèles thermodynamiques tels que : NRTL, UNIQUAC et Extended-UNIQUAC des mélanges électrolytes et non-électrolyte étudié expérimentalement dans cette thèse. Les résultats de simulation obtenus montrent que les solubilités calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues.

Cette étude a confirmé aussi la capacité du modèle Extended-UNIQUAC pour la corrélation de l'équilibre liquide-liquide des systèmes électrolytes en utilisant les paramètres d'interaction de solvant-solvant, solvant-ion et ion-ion.

## **Productions scientifiques réalisés au cours de la thèse**

Cette thèse est basée sur les travaux publiés suivants :

## 1. Article

A. Merzougui, **N. Labeled**, A. Hasseine, A. Bonilla-Petriciolet, D. Laiadi and O. Bacha, ***Parameter identification in liquid-liquid equilibrium modeling of food-related thermodynamic systems using flower pollination algorithm***, The Open Chemical Engineering Journal, Volume: 10, pp 59-73.

## 2. Communication nationale

N. Boumaza, N.Labeled, A.Merzougui, A.Hasseine, D.Laiadi, A. Bonilla-Petriciolet, «***Prediction of liquid + liquid equilibria of ternary (water + glycerol + 1-butane) system***»; Séminaire National sur les Procédés Industriels et l'Economie d'Energie, El-Ouad le 10 au 11 octobre 2016



# The Open Chemical Engineering Journal

Content list available at: [www.benthamopen.com/TOCENGJ/](http://www.benthamopen.com/TOCENGJ/)

DOI: 10.2174/1874123101610010059



## Parameter Identification in Liquid-Liquid Equilibrium Modeling of Food-Related Thermodynamic Systems Using Flower Pollination Algorithms

A. Merzougui<sup>a,b</sup>, N. Labeled<sup>a,b</sup>, A. Hasseine<sup>a,b</sup>, A. Bonilla-Petriciolet<sup>c,\*</sup>, D. Laiadi<sup>a,b</sup> and O. Bacha<sup>a,b</sup><sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, University of Biskra, Algeria<sup>b</sup> Laboratoire de Recherche en Génie Civil, Hydraulique, Développement Durable et Environnement, University of Biskra, Algeria<sup>c</sup> Chemical Engineering Department, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Mexico

**Abstract:** In this paper, the liquid–liquid equilibrium of twenty two ternary and quaternary systems relevant for food industry was modeled using the NRTL and UNIQUAC equations and the Flower Pollination Algorithm (FPA). FPA is an emerging nature-inspired stochastic global optimization method and it has been used for LLE parameter identification of local composition models in multicomponent mixtures. FPA and its modified version (MFPA) were assessed for solving LLE parameter estimation problems in several systems relevant for food industry. The numerical performance of these stochastic methods has been analyzed at different numerical scenarios with and without the application of closure equations. Results showed that MFPA outperformed FPA and other metaheuristics (e.g., Simulated Annealing, Genetic Algorithm and Harmony Search) for LLE parameter identification in local compositions models. MFPA with closure equations is a reliable approach for determining the best interaction parameter of NRTL and UNIQUAC models in the LLE data processing of food-related thermodynamic systems.

**Keywords:** Closure equation, Flower pollination algorithm, Food products, Parameter identification, Phase equilibria, Stochastic method.

### 1. INTRODUCTION

Liquid-liquid equilibrium (LLE) data are essential for the proper design in the food products industry [1, 2]. For instance, the solvent extraction is a LLE-based process commonly used in this sector, which is an environmentally friendly operation that needs less energy and produces minor environmental pollution than other separation schemes [1, 2]. This industry also employs intensified operations where the processing mixtures may show a complex phase behavior at different operating conditions including the presence of LLE [3]. Therefore, the knowledge and the capacity to describe the LLE behavior of multicomponent systems are very important for an adequate design and operation of food technology and purification facilities [1 - 3]. Herein, it is important to remark that LLE predictions are more difficult than those involved in vapor-liquid equilibrium (VLE) [4, 5]. However, the LLE data are essential for understanding the thermodynamic properties of multicomponent mixtures.

Various activity coefficient equations such as universal quasi chemical (UNIQUAC) [6] and non-random two liquid (NRTL) [7] can be used to model and predict the LLE data of mixtures involved in the food industry. These local composition models are effective and offer several advantages in terms of an easy numerical implementation without compromising the thermodynamic modeling performance; they can provide both accurate correlations and qualitatively correct predictions for design purposes. Overall, activity coefficient models require proper binary interaction parameters that can represent LLE data for highly non-ideal liquid mixtures usually encountered in food products extraction [8].

\* Address correspondence to this author at Chemical Engineering Department, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Mexico; Tel: 524499105002 Ext: 127; Email: [petriciolet@hotmail.com](mailto:petriciolet@hotmail.com)

Herein, it is convenient to remark that the reliability of a thermodynamic model for predicting and correlating phase equilibrium data depends strongly on the value of its adjustable parameters. The parameters of thermodynamic models are usually estimated from the known experimental data *via* optimization procedures. This parameter identification stage can be considered as a challenging global optimization problem due to the nonlinearity of local composition models, the non-ideal thermodynamic behavior of liquid phases and the multicomponent nature of LLE systems. To address this type of parameter estimation problems, several optimization techniques have been reported in literature [3, 4, 8 - 20], which can be used for the processing of phase equilibrium data. However, current optimization methods may show drawbacks and failures in solving parameter estimation problems for multicomponent systems with LLE [9]. For example, Genetic Algorithms and Harmony Search may show drawbacks for finding the optimum parameters of local composition models for LLE modeling of biofuels [9]. Therefore, the search of better methods for performing, robustly and effectively, the parameter identification in LLE modeling is relevant for the process system engineering of the food industry.

The aim of this work was to introduce an alternative optimization framework, which is based on the Flower Pollination Algorithm (FPA), for the parameter identification in thermodynamic models applied to the processing of experimental LLE data in multicomponent systems. The Flower Pollination Algorithm [21] is a novel nature-inspired optimizer that is based on the characteristics of flowering plants. This metaheuristic has shown promising characteristics for global optimization in practical problems from engineering applications and it could be a suitable optimizer for performing thermodynamic calculations. However, to the best of authors' knowledge, the application of Flower Pollination Algorithm for solving phase equilibrium problems has not yet been reported in the literature. Therefore, this study introduces the application of the Flower Pollination Algorithm (FPA) and its modified version (MFPA) for the parameter identification of the NRTL and UNIQUAC models ternary and quaternary systems relevant for the food industry.

In the first part of this study, in order to analyze the performance of the Flower Pollination Algorithms, several LLE parameter estimation problems were solved using both local composition models and closure equations. In this stage, results showed that the predictions of UNIQUAC with closure equations offered the best performance for LLE prediction of tested ternary and quaternary systems. After that, the performance of these stochastic methods was compared, in terms of solution quality and computational efficiency, with previously applied metaheuristics such as Genetic Algorithm (GA), Simulated Annealing (SA), Harmony Search Algorithm (HAS) and Backtracking Search Optimization Algorithm (BSOA). In summary, our results show that Flower Pollination Algorithms may offer a better performance to solve the LLE parameter identification problem using multicomponent mixtures involved in the food industrial sector.

## 2. PARAMETER IDENTIFICATION FOR LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM MODELING

### 2.1. Description of Activity Coefficient Thermodynamic Models

The parameter identification in non-linear thermodynamic models used for LLE prediction and calculation has been of great interest in the literature [8 - 11]. Overall, the parameter identification involves the determination of model parameters, which should represent satisfactorily certain properties or characteristics of the system under study. The parameter identification problem in phase equilibrium modeling deals with equations that are non-linear-in-the-parameters and, consequently, robust optimization techniques have to be applied in its resolution [1, 9]. In particular, local composition models are traditionally used as the thermodynamic framework for the prediction and estimation of physicochemical properties of food systems involving liquid phases. These models are flexible and attractive for correlating and calculating the thermodynamic properties of a variety of compounds that include polar, non-polar and associating systems. NRTL (Non-Random Two-Liquid) [7] and UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) [6] are models widely used for calculating the activity coefficients in food products systems. For the case of a multicomponent system, the NRTL model [7] is given by

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

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{A_{ji}}{T} \quad (2)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}) \quad (3)$$

where  $c$  is the number of components in the mixture,  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ ,  $T$  is given in Kelvin and  $x_{j>}$  is the mole fraction of component  $j$ , respectively. The corresponding equations for the UNIQUAC model [6] are given below

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^c x_j l_j + q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^c \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^c \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (4)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{q_T} \quad (5)$$

$$q_T = \sum_{k=1}^c q_k x_k \quad (6)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{r_T} \quad (7)$$

$$r_T = \sum_{k=1}^c r_k x_k \quad (8)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_k - q_k) + 1 - r_k \quad (9)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{A_{ij}}{T}\right) \quad (10)$$

where  $z = 10$  and is the coordination number. These thermodynamic models have specific binary interactions parameters  $A_{ij}$  for each component pair  $i$  and  $j$  of the multicomponent system. These parameters, in some way, characterize the energy of interaction between molecules  $i$  and  $j$ . Therefore, the identification of these parameters is necessary for thermodynamic calculations in the process system engineering involving liquid phases. The optimization procedure used in this study for solving the parameter identification problem in NRTL and UNIQUAC models is reported in the following section.

## 2.2. Optimization Problem for the Parameter Identification in NRTL and UNIQUAC Models

In this study, the LLE experimental data of several food products systems were used to determine the NRTL and UNIQUAC parameters using Flower Pollination Algorithms. Note that the parameter identification in local composition models is usually performed using LLE experimental data *via* the minimization of a suitable objective function. Herein, it is important to remark that the selection of the objective function used for the parameter identification influences both correlation and prediction results of thermodynamic models. According to literature [8 - 11], the objective function based on the isoactivity criterion for LLE suffers from the disadvantage that there is no a guarantee for representing accurately the experimental phase equilibrium compositions. Therefore, objective functions defined in terms of LLE concentrations (*i.e.*, experimental tie-lines) are more proper for parameter identification in thermodynamic models. Based on these facts, the next objective function has been used for LLE data modeling [9]

$$\min F = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^c w_{ik}^j (x_{ik}^{cal}(j) - x_{ik}^{exp}(j))^2 \quad (11)$$

where  $m$  is the number of experimental tie-lines used in the correlation procedure,  $x_{ik}(j)$  is the mole fraction of component  $i$  at liquid phase  $j$  at tie line  $k$ ,  $w_{ik}$  is the weight associated with component  $i$  in phase  $j$  at tie line  $k$ , while *cal*

and  $exp$  denote calculated and experimental values, respectively. This objective function, with unit weights  $w_{ik}$ , has been used for LLE modeling of food products systems. The calculation of the tie-lines using the activity coefficient models was performed with a flash calculation-based method [11].

In particular, Flower Pollination Algorithms have been employed for the minimization of equation (11) using the interaction parameters  $A_{ij}$  as decision variables. However, these binary interaction parameters not only affect the results of LLE modeling, but also they have an impact on the optimization procedure (*i.e.*, constrained or unconstrained) that is employed for the parameter identification. In this study, the performance of FPA and MFPA has been tested with and without the application of closure equations [22] including its effect on results of LLE parameter estimation using an unconstrained problem formulation. The closure equation describes a linear relationship between the binary interaction parameters of local composition models for multicomponent mixtures and it is given by

$$\sum_{i=1}^c \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^c (A_{ij} - A_{ji}) = 0 \quad (12)$$

Therefore, these closure equations can be written as follows for ternary systems [8, 9, 22, 23]

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

Equation (13) indicates that only 5 out of 6 binary interaction parameters are independent and, consequently, the minimization of equation (11) can be performed selecting a set of 5 decision variables  $A_{ij}$  and using equation (13) for determining the remaining one. There are 6 different sets of decision variables that can be employed for parameter identification in ternary systems using equation (13).

For the case of quaternary systems, the closure equations are

$$A_{12} - A_{21} + A_{23} - A_{32} + A_{31} - A_{13} = 0 \quad (14)$$

$$A_{12} - A_{21} + A_{24} - A_{42} + A_{41} - A_{14} = 0 \quad (15)$$

$$A_{23} - A_{32} + A_{34} - A_{43} + A_{42} - A_{24} = 0 \quad (16)$$

In this case, only 9 out of 12 binary interaction parameters are independent and they can be used as decision variables for the unconstrained minimization of equation (12). For quaternary systems, there are 220 different sets of 9 decision variables  $A_{ij}$  (*i.e.*, 3 parameters being eliminated out of 12) for LLE parameter estimation and the other 3 parameters are obtained using equations (14) – (16). Herein, it is convenient to remark that there is no guideline for the selection of the independent  $A_{ij}$  using closure equations and, consequently, this parameter selection can be performed arbitrarily. However, the results of parameter identification may vary depending on the selected set of  $A_{ij}$  [9].

Finally, the goodness of the data fitting results between the observed and calculated mole fractions in food products systems was calculated in terms of the root mean square deviation (*RMSD*), which is defined as

$$RMSD = \left[ \frac{F}{2mc} \right]^{0.5} \quad (17)$$

These *RMSD* were calculated for both thermodynamic models and Flower Pollination Algorithms, which were used as performance metrics of algorithm reliability. As stated, the tie lines are evaluated by a LLE separation calculation using Newton method.

### 2.3. Description of Flower Pollination Algorithms

The Flower Pollination Algorithm (FPA) is a new metaheuristic inspired by the biological process of flower pollination. This algorithm was founded by Yang [21] in the year 2012. It was developed by the idea of flower pollination process. Flower pollination is the transport of pollen from a male flower to a female bloom. Pollination may take place in the form of biotic or abiotic. Pollinators such as birds, insects, bats, or other living beings help in the biotic pollination process. On the other hand, the abiotic pollination is related to transfer of pollen through wind and diffusion where no pollinator is required [24]. Based on these facts, the four rules employed to mimic the pollination characteristics of flowers [21, 25] are:

1. Biotic and cross-pollination is considered as global pollination process with pollen-carrying pollinators performing Lévy flights.
2. Abiotic and self-pollination are considered as local pollination.
3. Flower constancy can be considered as the reproduction probability and it is proportional to the similarity of two flowers involved.
4. The interaction or switching of local pollination and global pollination can be controlled by a switch probability  $p \in [0, 1]$  with a slight bias toward local pollination.

Then, the main steps of FPA, or simply the flower algorithm [21], are illustrated below:

*The pseudo code of the flower pollination algorithm (FPA)*

---

```

Min or max objective  $f(x)$ ,  $x = (x_1, x_2, \dots, x_d)$ 
Initialize  $n$  flowers or pollen gametes population with random solutions
Identify the best solution ( $g^*$ ) in the initial population
Express a switch probability  $p \in [0, 1]$ 
While ( $t < \text{MaxIte}$ )
For  $i = 1 : n$  (all  $n$  flowers in the population)
If  $\text{rand} < p$ ,
Draw a ( $d$ -dimensional) step vector  $L$  from a Lévy distribution
Global pollination via  $x_i^{t+1} = x_i^t + L(g^* - x_i^t)$ 
else
Draw  $\epsilon$  from a uniform distribution in  $[0, 1]$ 
Do local pollination via  $x_i^{t+1} = x_i^t + \epsilon(x_j^t - x_k^t)$ 
end if
Evaluate new solutions
If new solutions are better, update them in population
end for
Find current best solution
end while
Output the optimal solution obtained

```

---

On the other hand, the random selection of exploration and exploitation phases, which are based on the selected value of switching probability, sometimes causes the FPA to lose direction and move away from the global best solution. In this paper, an approach is introduced to enhance the performance of FPA specifically for LLE parameter estimation problems. A modification has been applied where i) the local pollination phase is modified by employing a scaling factor  $F$  to control the mutation occurring in flowers during pollination and ii) an additional intensive exploitation phase is added to improve the best solution. The details of the Modified Flower Pollination Algorithm (MFPA) are given in [24]. Therefore, the pseudo-code of the MFPA can be summarized below:

*The pseudo Code of the Modified Flower Pollination Algorithm (MFPA)*

---

```

Generate initial population of flowers within predefined min and max operating limits of optimization
Evaluate fitness of each flower and select best flower  $X_{best}$ 
Define switching probability  $p \in [0, 1]$ 
While ( $t < \text{MaxIte}$ )
for  $i = 1 : n$  (all  $n$  flowers in the population)
if  $\text{rand}_1 > p$ ,
Describe step vector  $L$  of  $N_G$  dimension that follows Lévy distribution
 $X_i^{new} = X_i^{old} + L \lambda \times X_{best} - X_i^{old}$  (global pollination)
Else
 $X_i^{new} = X_i^{old} + F X_j^{old} - X_k^{old}$  Local pollination where  $F$  is the scaling factor
End (if)
End (for)
for  $i = 1 : n$ 
if  $\text{rand}_2 > p$ ,
 $X_i^{new} = X_{best} + H * \text{rand}_3 + \text{rand}_4 - \text{rand}_5 * X_{best,j}$  (Intensive Exploitation of the best flower)
End (if)
End (for)
Evaluate new solution
If new solution is found to be better update the population
End (for)
Find best solution  $X_{best}$ 
End (while)

```

---

Details of these algorithms are reported in [21, 24]. Both optimizers have been employed in the parameter identification of NRTL and UNIQUAC models using experimental data of thermodynamic systems related to the food industry. These algorithms were coded in MATLAB® 2011a and were run on a Sony Vaio- Intel Core i3-3227U GHz- 4 GB RAM.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Performance of FPA and MFPA for LLE Parameter Identification

In this first section, several examples are analyzed for illustrating the use of FPA and MFPA in the calculation of the binary parameters of NRTL and UNIQUAC models. These systems included 14 ternary and 8 quaternary systems relevant for food industry. Selected examples are listed in Table 1 along with their references and temperatures and details of these mixtures can be found in [26 - 31]. On the other hand, the parameters of Flower Pollination Algorithms were taken from [21, 24] except the population size, which was defined as  $NP = 5D$  for both methods where  $D$  is the number of decision variables (*i.e.*,  $A_{ij}$  used in the model parameter identification). Preliminary calculations in selected problems showed that these algorithm parameters were proper for performing LLE parameter identification in food-based systems. In particular, these results showed that  $NP$  and the stopping condition (*i.e.*, convergence criterion) are the most relevant algorithm parameters of FPA for solving LLE data modeling. Note that, for multicomponent system with  $c \geq 5$ , the population size of FPA should be increased to obtain a good numerical performance.

**Table 1. Food products systems used for parameter identification in liquid-liquid equilibrium modeling using Flower Pollination Algorithms.**

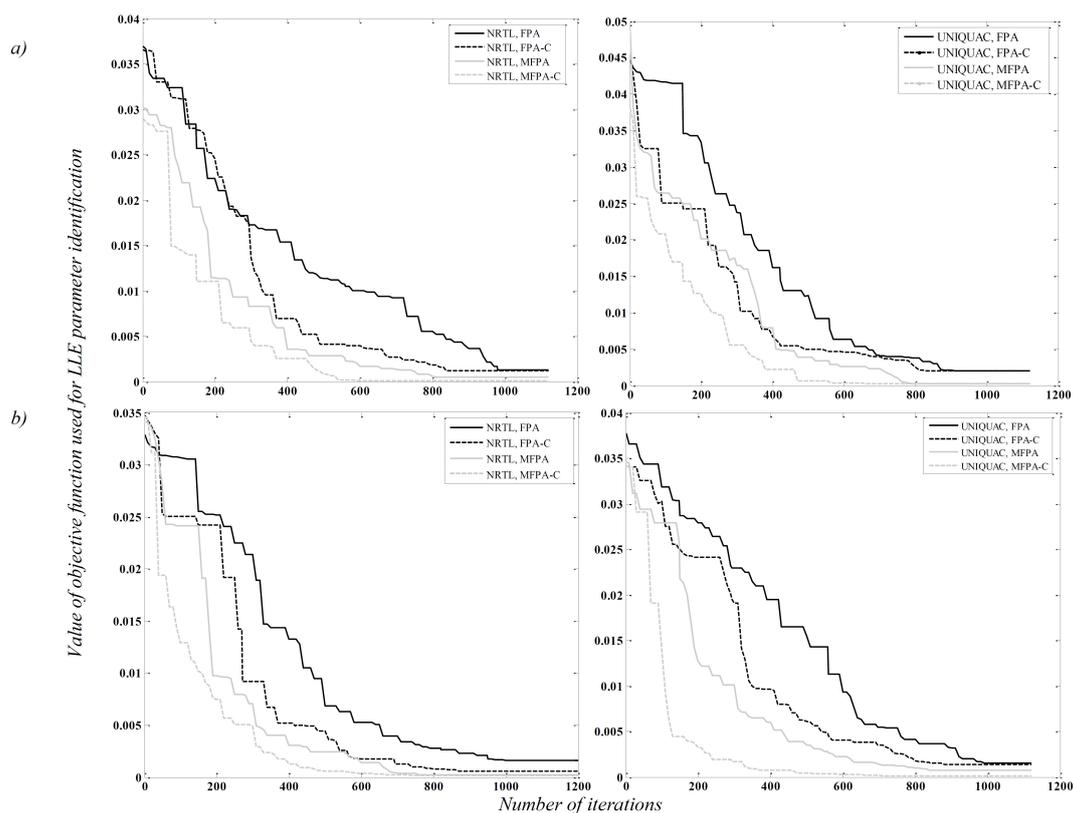
System No.	Ternary system: $A_1 + A_2 + A_3$	T, K	Reference
1	Water + levulinic acid + dimethyl succinate	298.15	[26]
2	Water + levulinic acid + glutarate	298.15	[26]
3	Water + levulinic acid + dimethyl adipate	298.15	[26]
4	Water + levulinic acid + isoamyl alcohol	298.15	[27]
5	Water + levulinic acid + hexanol	298.15	[27]
6	Water + levulinic acid + decanol	298.15	[27]
7	Water + 1-butanol + $\beta$ -pinene	298.15	[28]
8	Water + 1-butanol + $\alpha$ -pinene	298.15	[28]
9	Water + 1-butanol + limonene	298.15	[28]
10	Water + butyric acid + diethyl adipate	298.2	[29]
11	Water + butyric acid + diethyl glutarate	298.2	[29]
12	Water + butyric acid + diethyl succinate	298.2	[29]
13	palm oil + oleic acid + anhydrous ethanol	318.2	[30]
14	palm oil + palmitic acid + anhydrous ethanol	318.2	[30]
No.	Quaternary system: $A_1 + A_2 + (A_3 + A_4)$	T, K	Reference
1	Palm oil + palmitic acid + (ethanol 93.9% + water 6.10%)	318.2	[30]
2	Palm oil + palmitic acid + (ethanol 87.59% + water 12.41%)	318.2	[30]
3	Palm oil + oleic acid + (ethanol 93.9% + water 6.10%)	318.2	[30]
4	Palm oil + oleic acid + (ethanol 87.59% + water 12.41%)	318.2	[30]
5	Limonene + carvone + (ethanol 89.02% + water 10.98%)	298.2	[31]
6	Limonene + carvone + (ethanol 76.36% + water 23.64%)	298.2	[31]
7	Limonene + carvone + (ethanol 70.96% + water 29.04%)	298.2	[31]
8	Limonene + carvone + (ethanol 68.67% + water 31.33%)	298.2	[31]

All LLE parameter identification problems were solved 50 times with random number seeds and different initial values. Parameter identification was performed using the next bounds for  $A_{ij} \in (-1000, 2000)$ . According to literature [7], the non-randomness parameter  $\alpha_{ij}$  of NRTL equation can be set to a predetermined value ranging from 0.2 to 0.5 for LLE calculations. In this study, this NRTL parameter was defined as 0.3, while the volume  $r$  and the surface area  $q$  parameters of UNIQUAC model for each component were taken from [28, 30, 31] and Aspen HYSYS Software.

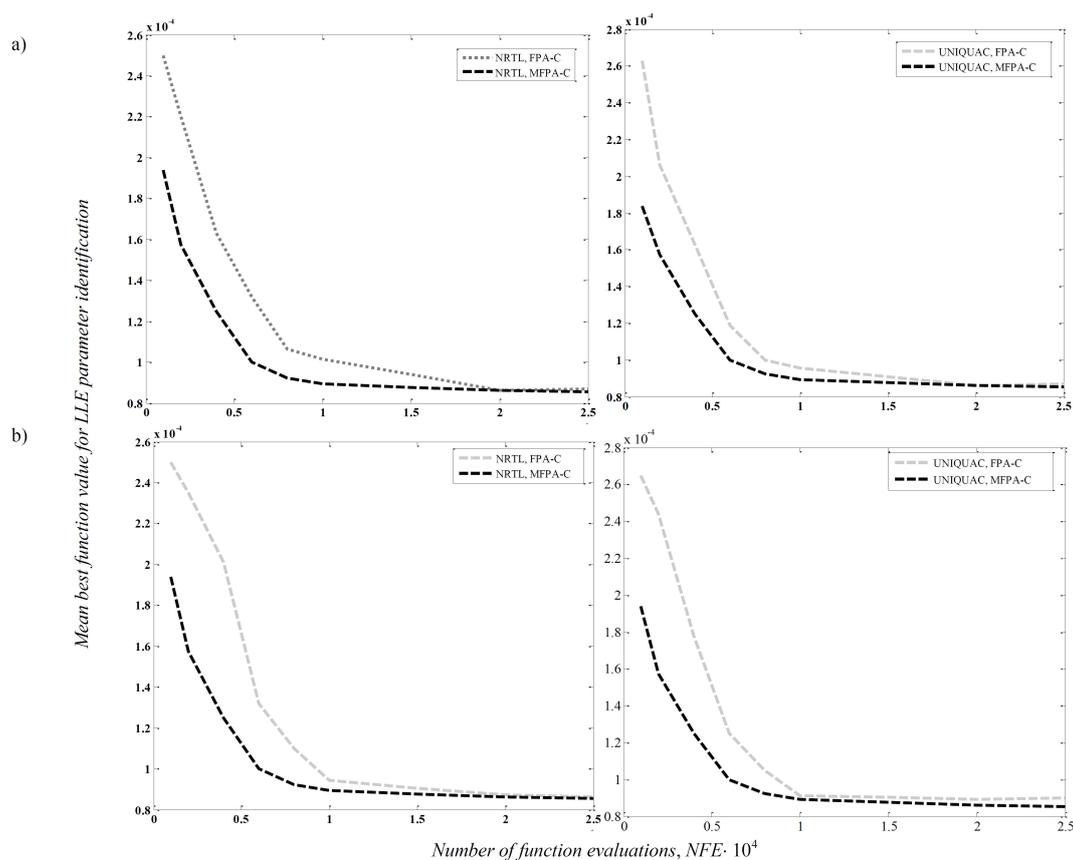
The performances of FPA and MFPA were quantified and compared based on two metrics: the RMSD values for both thermodynamic models after the minimization of equation (11) and the number of objective function evaluations ( $NFE$ ) involved in the parameter identification. Four systems were selected as benchmarking examples to illustrate the

numerical performance of FPA and MFPA in the parameter estimation for LLE modeling. These mixtures correspond to the predictions of LLE for the ternary and quaternary mixtures: a) water + levulinic acid + dimethyl succinate at 298.15K, b) water + levulinic acid + glutarate at 298.15K, c) palm oil + palmitic acid + ethanol + water at 318.2 K and d) limonene + carvone + ethanol + water at 298.2 K. The parameter identification for these LLE mixtures has been solved using FPA and MFPA with four different operating scenarios. These scenarios corresponded to the use of both FPA and MFPA with and without the application of closure equations and local optimization. This approach has been used in a previous study [9] and it has been applied in this article for comparison purposes with other metaheuristics. The nomenclature used for results reported in this section is: FPA-C and MFPA-C for flower pollination algorithms with closure equations; FPA-CL and MPFA-CL for flower pollination algorithms with both closure equation and local optimization, respectively. The function *fmincon* of MATLAB<sup>®</sup> was employed as local optimization in these calculations.

The convergence profiles of FPA and MFPA, with and without closure equations, during the parameter identification of NRTL and UNIQUAC models for water + levulinic acid + dimethyl succinate at 298.15 and palm oil + palmitic acid + ethanol + water at 318.2 K are reported in Fig. (1). Overall, the convergence performance of both FPA and MFPA is typical of population-based methods where a step-function is observed. As expected, the value of objective function improves with the numerical effort (*i.e.*, number of generations or function evaluations). However, the application of closure equation for parameter identification of NRTL and UNIQUAC models improves significantly the convergence rate of both FPA and MFPA. In particular, MFPA converged faster and reached the lowest values for the objective function in tested examples with both thermodynamic models, see Fig. (2).



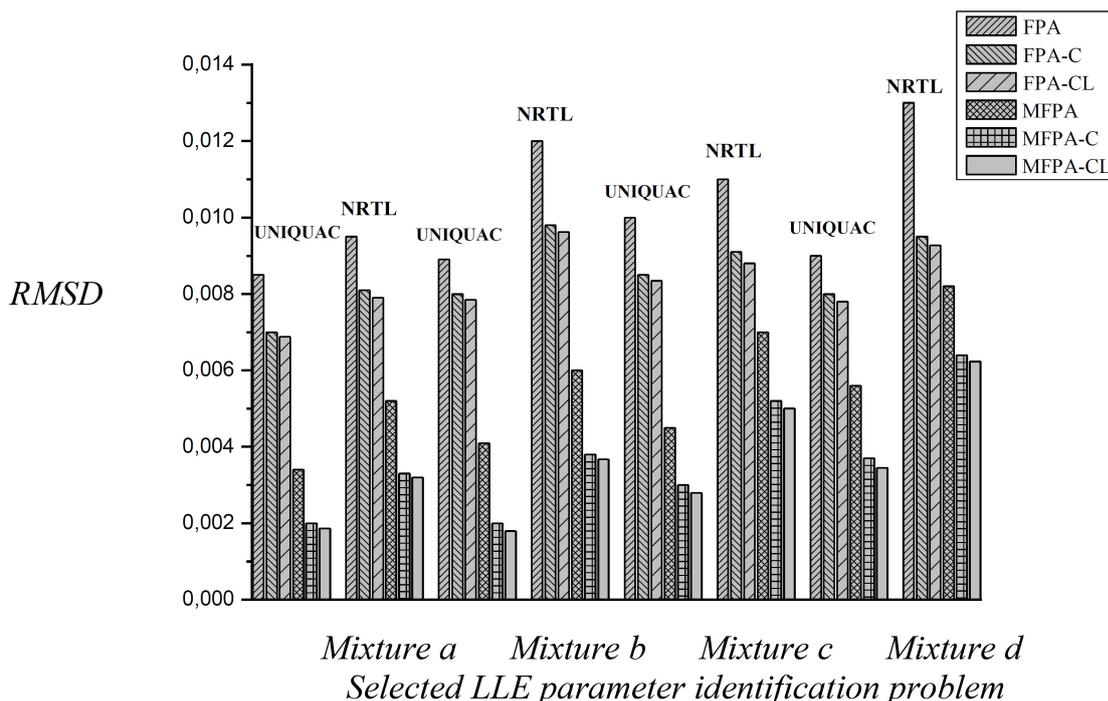
**Fig. (1).** Convergence performance of Flower Pollination Algorithms, with and without closure equations, for LLE parameter identification using NRTL and UNIQUAC models in food products systems. Mixtures: **a)** water + levulinic acid + dimethyl succinate at 298.15 K and **b)** palm oil + palmitic acid + ethanol + water at 318.2 K.



**Fig. (2).** Evolution of the mean best function value *versus* NFE for Flower Pollination Algorithms with closure equations for LLE parameter identification of NRTL and UNIQUAC models in food products systems. Mixtures: **a)** water + levulinic acid + dimethyl succinate at 298.15 K and **b)** palm oil + palmitic acid + ethanol + water at 318.2 K.

Particularly, MFPA with closure equation is effective for finding the interaction parameters  $A_{ij}$  of the NRTL and UNIQUAC models. Note that the application of a scaling factor to control the mutation in the local pollination phase and the additional intensive exploitation phase appear to aid the exploration capabilities for global optimization of MFPA. In terms of the efficacy, MFPA showed the best performance especially at low values of NFE and this numerical trend prevails for both NRTL and UNIQUAC models. Overall, results showed that 600<sup>th</sup> iterations of MFPA-C are sufficient to find the optimal parameters in these LLE problems, while FPA with and without closure equations required more than 800 iterations for reaching convergence. In both cases, further generations only seem to improve marginally the solution obtained independently of the application of closure equation. However, the use of closure equation for LLE parameter identification helps to reduce significantly the numerical effort during the model parameter identification with these stochastic solvers. In particular, the impact of using closure equation on algorithm efficacy and convergence rate is more evident at early stages of parameter identification, see Figs. (1) and (2). This relevant numerical performance has also been reported for the LLE modeling of other thermodynamic systems using nature-inspired optimizers [9].

RMSD values obtained by FPA and MFPA for the benchmark ternary and quaternary mixtures are given in Fig. (3). It is clear that MFPA with closure equation can achieve lower RMSD values than those obtained for FPA in this set of ternary and quaternary systems. Furthermore, the application of the local optimization method improves the precision of the solution obtained for LLE parameter estimation using FPA and MFPA. On the other hand, the UNIQUAC model offered a better correlation performance than the NRTL model for LLE data of selected ternary and quaternary systems. RMSD values ranged from 0.002 to 0.01 for the UNIQUAC model using FPA and MFPA, see Fig. (3).



**Fig. (3).** RMSD values of Flower Pollination Algorithms for LLE parameter identification of NRTL and UNIQUAC models in food products systems. Mixtures: **a)** water + levulinic acid + dimethyl succinate at 298.15K, **b)** water + levulinic acid + glutarate at 298.15 K, **c)** palm oil + palmitic acid+ ethanol + water at 318.2 K and **d)** limonene + carvone + ethanol + water at 298.2 K.

As stated, the closure equation was used to reduce the number of interaction parameters ( $A_{ij}$ ) to be determined during the global minimization of equation (11). However, there are different possibilities for defining the five or the nine decision variables used during LLE data fitting of ternary and quaternary food products systems using this closure equation. For illustration, the results of LLE data modeling for the different possibilities of  $A_{ij}$  parameter elimination are reported in Table 2 for selected food products mixtures using both NRTL and UNIQUAC equations. It is clear that the RMSD values obtained with both FPA and MFPA depend on the set of interaction parameters selected. Similar findings have been reported by [8, 9] for the modeling of LLE data using stochastic optimizers. The selection of different  $A_{ij}$  may modify the search space affecting the optimization trajectories selected by the numerical method and, consequently, it may impact the performance of stochastic optimizers [9]. Therefore, the best option for parameter elimination using closure equations should be identified to improve the results of LLE data modeling. However, it is interesting to remark that MFPA outperformed FPA, in terms of RMSD values, independent of  $A_{ij}$  selected as decision variables for parameter identification. This trend prevails for both NRTL and UNIQUAC models.

**Table 2.** Results of LLE parameter identification in selected ternary and quaternary systems using FPA and MFPA and closure equations with different parameter elimination.

Thermodynamic system	Parameter Elimination	RMSD for NRTL model		RMSD for UNIQUAC model	
		FPA-C	MFPA-C	FPA-C	MFPA-C
water + levulinic acid + dimethyl succinate	$A_{12}$	0.0087	0.0021	<b>0.0065</b>	0.0018
	$A_{21}$	0.0098	<b>0.0013</b>	0.0072	0.0028
	$A_{13}$	0.0086	0.0035	0.0068	0.0016
	$A_{31}$	0.0094	0.0018	0.0078	<b>0.0011</b>
	$A_{23}$	0.0092	0.0017	0.0069	0.0026
	$A_{32}$	<b>0.0084</b>	0.0023	0.0085	0.0036

(Table 2) contd.....

		RMSD for NRTL model		RMSD for UNIQUAC model	
water + levulinic acid + glutarate	A <sub>12</sub>	0.0092	0.0018	0.0070	0.0025
	A <sub>21</sub>	0.0082	0.0021	0.0052	<b>0.0013</b>
	A <sub>13</sub>	0.0078	0.0040	0.0061	0.0013
	A <sub>31</sub>	0.0075	0.0032	0.0054	0.0018
	A <sub>23</sub>	<b>0.0073</b>	<b>0.0015</b>	0.0047	0.0026
	A <sub>32</sub>	0.0083	0.0020	<b>0.0045</b>	0.0035
palm oil + palmitic acid + (ethanol 93.9% + water 6.10%)	3 parameters A <sub>ij</sub>	0.0092 <sup>a</sup>	0.0078 <sup>b</sup>	0.0088 <sup>c</sup>	0.0032 <sup>d</sup>
limonene + carvone + (ethanol 76.36% + water 23.64%)	3 parameters A <sub>ij</sub>	0.0072 <sup>e</sup>	0.0037 <sup>f</sup>	0.0081 <sup>g</sup>	0.0041 <sup>h</sup>

<sup>a</sup>The best eliminated parameters are: A<sub>12</sub>, A<sub>31</sub>, A<sub>32</sub>;

<sup>b</sup>The best eliminated parameters are: A<sub>12</sub>, A<sub>14</sub>, A<sub>23</sub>;

<sup>c</sup>The best eliminated parameters are: A<sub>13</sub>, A<sub>34</sub>, A<sub>41</sub>;

<sup>d</sup>The best eliminated parameters are: A<sub>23</sub>, A<sub>24</sub>, A<sub>34</sub>;

<sup>e</sup>The best eliminated parameters are: A<sub>24</sub>, A<sub>31</sub>, A<sub>34</sub>;

<sup>f</sup>The best eliminated parameters are: A<sub>23</sub>, A<sub>34</sub>, A<sub>41</sub>;

<sup>g</sup>The best eliminated parameters are: A<sub>21</sub>, A<sub>32</sub>, A<sub>41</sub>;

<sup>h</sup>The best eliminated parameters are: A<sub>13</sub>, A<sub>14</sub>, A<sub>43</sub>.

The results of FPA and MFPA for solving the LLE parameter identification problems along with the corresponding best values of RMSD for all the food products systems are reported in Tables 3-6. These results correspond to the application of both algorithms with and without the closure equations. Results confirmed that MFPA-C provides the best values of RMSD for all ternary and quaternary systems. Overall, the UNIQUAC model was able to accurately describe the experimental LLE compositions and showed better data fitting results than those obtained with NRTL model. For illustration, the phase diagrams of selected food products systems using the best interaction parameters of UNIQUAC model are reported in Fig. (4). The comparison of tie-line compositions indicated that the experimental and calculated LLE data agreed very well using this activity coefficient model.

**Table 3. Results of NRTL interaction parameters for LLE modeling of ternary systems relevant for food industry using Flower Pollination Algorithms.**

System No.	NRTL interaction parameters, K						Best value of RMSD			
	A12	A21	A13	A31	A23	A32	FPA	FPA-C	MFPA	MFPA-C
1	70.58	65.82	1307.06	561.48	325.47	-415.35	0.0092	0.0082	0.0059	0.0016
2	73.18	49.80	539.58	843.77	407.66	735.23	0.0086	0.0071	0.0058	0.0013
3	102.40	67.59	1122.87	603.88	856.11	371.93	0.0100	0.0090	0.0086	0.0048
4	114.40	76.38	1051.97	388.06	1205.35	579.46	0.0093	0.0073	0.0059	0.0035
5	93.21	88.25	873.92	284.65	907.63	323.32	0.0096	0.0080	0.0067	0.0015
6	158.68	283.51	1122.89	997.03	792.38	541.69	0.0121	0.0093	0.0091	0.0063
7	372.29	-183.72	1280.17	479.83	1053.45	809.12	0.0113	0.0095	0.0080	0.0047
8	382.21	-122.61	1197.56	511.38	1008.41	827.05	0.0088	0.0072	0.0064	0.0045
9	528.27	-155.32	1231.13	408.16	1120.92	981.54	0.0097	0.0083	0.0076	0.0048
10	-247.37	-339.83	997.60	513.48	1266.58	874.92	0.0075	0.0051	0.0048	0.0030
11	-122.85	-507.18	1305.28	492.61	1100.42	672.08	0.0079	0.0059	0.0069	0.0022
12	-318.21	-282.95	1191.62	686.73	1295.48	755.33	0.0091	0.0069	0.0077	0.0050
13	687.83	450.72	958.17	465.09	1184.57	928.60	0.0110	0.0090	0.0085	0.0067
14	1033.56	718.23	1262.93	385.87	987.61	425.88	0.0098	0.0079	0.0058	0.0031

**Table 4. Results of UNIQUAC interaction parameters for LLE modeling of ternary systems relevant for food industry using Flower Pollination Algorithms.**

System No.	UNIQUAC interaction parameters, K						Best value of RMSD				
	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	A <sub>13</sub>	A <sub>31</sub>	A <sub>23</sub>	A <sub>32</sub>	FPA	FPA-C	MFPA	MFPA-C	
1		-283.10	425.39	1120.72	886.15	1368.91	425.85	0.0088	0.0066	0.0066	0.0010
2		-83.51	261.10	1034.05	628.37	1286.47	536.18	0.0082	0.0048	0.0052	0.0015
3		197.82	381.21	1126.94	465.14	1371.37	526.18	0.0110	0.0086	0.0082	0.0044
4		319.45	238.67	1053.23	548.18	1203.98	779.71	0.0093	0.0058	0.0058	0.0030

(Table 4) contd.....

System No.	UNIQUAC interaction parameters, K						Best value of <i>RMSD</i>			
5	-98.27	416.71	1007.88	892.31	1317.02	686.47	0.0086	0.0046	0.0064	0.0018
6	451.11	763.36	1279.77	1055.48	1362.15	825.61	0.0154	0.0098	0.0083	0.0058
7	518.72	-397.85	927.16	-243.32	1180.33	926.42	0.0103	0.0087	0.0071	0.0042
8	959.72	183.65	1042.63	-311.82	1295.44	717.06	0.0087	0.0040	0.0061	0.0038
9	1153.45	621.92	946.27	-418.62	1316.73	483.37	0.0089	0.0052	0.0069	0.0041
10	753.48	-285.26	829.54	-575.83	1082.65	716.02	0.0073	0.0038	0.0050	0.0021
11	910.12	-435.78	1295.49	-821.58	1312.65	541.48	0.0077	0.0041	0.0067	0.0013
12	1125.47	276.13	1050.35	-387.56	1379.62	791.05	0.0082	0.0057	0.0073	0.0015
13	-273.21	432.13	812.44	589.97	1281.89	354.08	0.0097	0.0073	0.0081	0.0048
14	186.73	709.24	1104.58	967.81	1308.62	649.34	0.0089	0.0066	0.0078	0.0055

Table 5. Results of NRTL interaction parameters for LLE modeling of quaternary systems relevant for food industry using Flower Pollination Algorithms.

System No.	NRTL interaction parameters, K						Best value of <i>RMSD</i>			
	$A_{12}, A_{21}$	$A_{13}, A_{31}$	$A_{14}, A_{41}$	$A_{23}, A_{32}$	$A_{24}, A_{42}$	$A_{34}, A_{43}$	FPA	FPA-C	MFPA	MFPA-C
1	688.87, 733.01	460.79, 937.14	1547.98, 1509.81	684.79, 1117.00	837.17, 754.86	1216.73, 702.21	0.0096	0.0062	0.0065	0.0042
2	674.73, 718.90	446.69, 923.11	1533.82, 1495.65	670.62, 1102.87	823.10, 740.76	1202.78, 688.19	0.0095	0.0080	0.0048	0.0036
3	645.17, 538.87	176.11, 474.62	1347.80, 1224.61	453.09, 857.90	643.28, 626.39	726.92, 305.22	0.0120	0.0096	0.0050	0.0022
4	787.78, 681.50	318.63, 617.23	1490.38, 1367.21	595.61, 1000.51	785.89, 769.00	869.53, 447.74	0.0098	0.0086	0.0076	0.0065
5	1266.14, 619.5	1032.48, 266.24	728.35, 543.58	1357.07, 1237.47	613.69, 1075.56	-49.80, 531.67	0.0132	0.0098	0.0080	0.0068
6	1206.14, 632.03	1020.74, 283.98	685.68, 598.81	1381.57, 1218.92	605.52, 1092.76	-81.00, 568.89	0.0098	0.0088	0.0078	0.0060
7	1270.29, 656.33	1030.93, 262.32	698.52, 570.63	1379.42, 1224.77	610.22, 1096.29	-72.24, 568.48	0.0200	0.0110	0.0082	0.0071
8	1261.52, 624.18	1046.79, 285.86	708.83, 550.58	1352.33, 1228.74	611.08, 1090.17	-58.82, 543.86	0.0180	0.0105	0.0089	0.0052

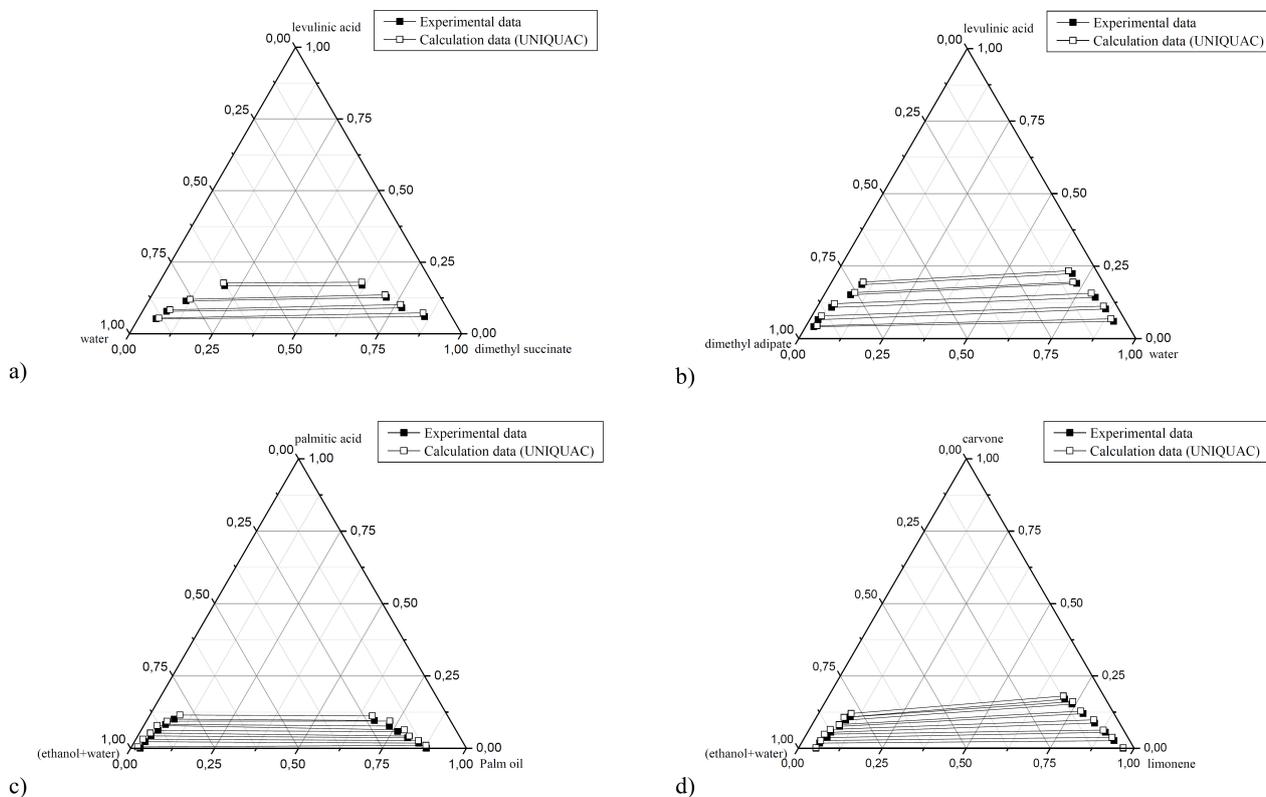


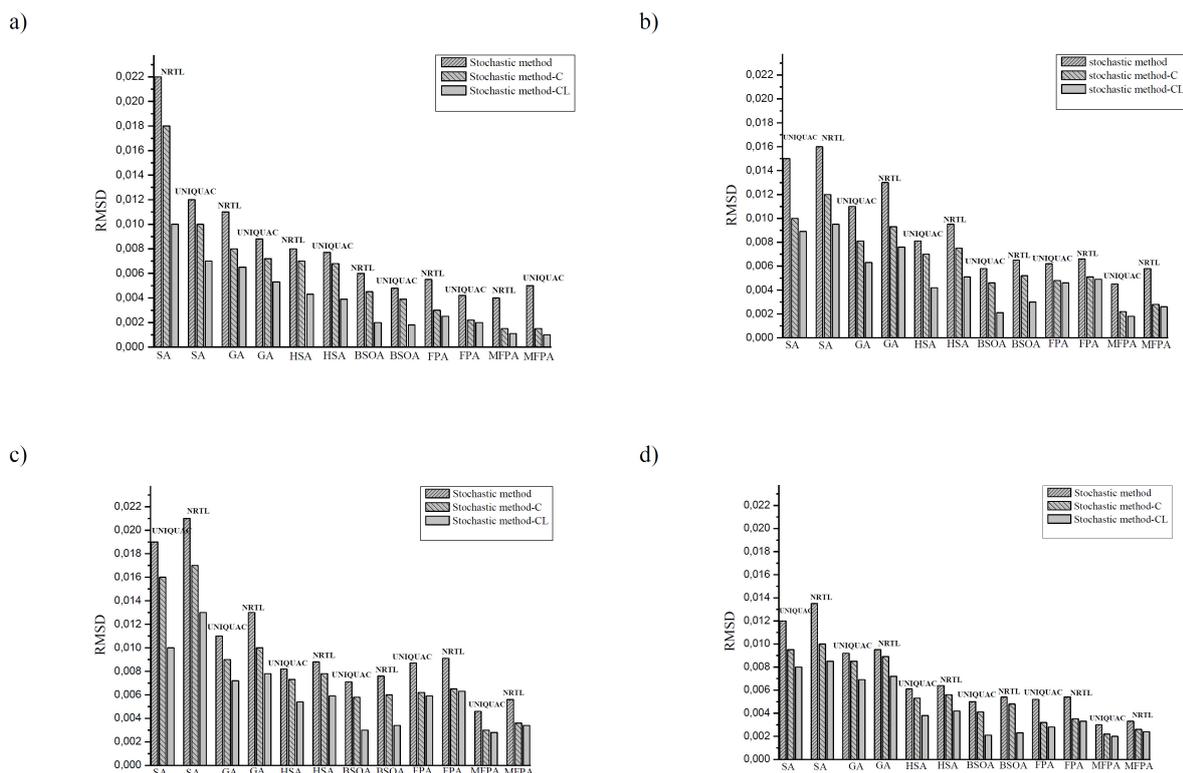
Fig. (4). Experimental and adjusted data LLE of a) water + levulinic acid + dimethyl succinate at 298.15 K, b) water + levulinic acid + glutarate at 298.15 K, c) palm oil + palmitic acid + ethanol + water at 318.2 K and d) limonene + carvone + ethanol + water at 298.2 K using MFPA with closure equations.

**Table 6. Results of UNIQUAC interaction parameters for LLE modeling of quaternary systems relevant for food industry using Flower Pollination Algorithms.**

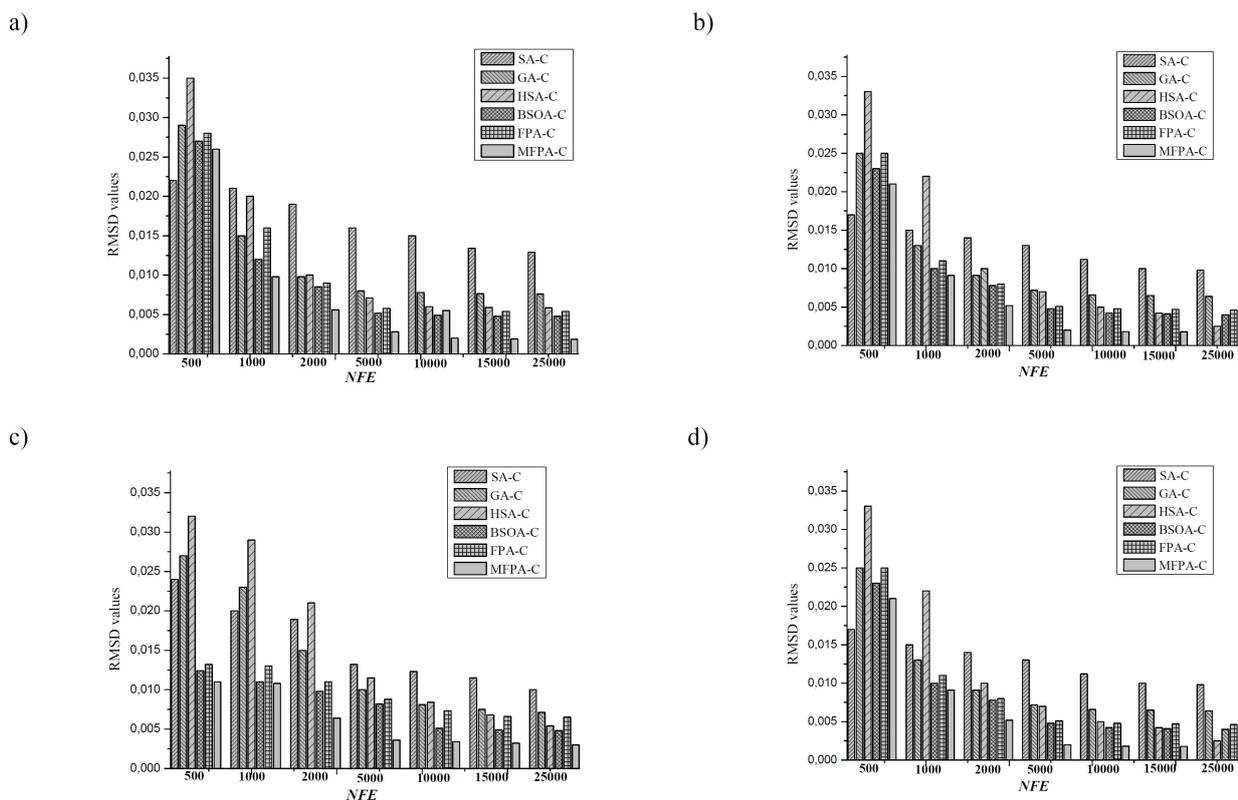
System No.	UNIQUAC interaction parameters, K						Best value of RMSD			
	$A_{12}, A_{21}$	$A_{13}, A_{31}$	$A_{14}, A_{41}$	$A_{23}, A_{32}$	$A_{24}, A_{42}$	$A_{34}, A_{43}$	FPA	FPA-C	MFPA	MFPA-C
1	288.23, -518.37	201.06, -212.16	1245.09, 462.18	-217.46, 175.92	772.83, 796.52	243.46, -126.23	0.0086	0.0062	0.0052	0.0026
2	261.82, -507.93	185.18, -199.42	1228.23, 481.79	-215.04, 170.11	769.43, 792.74	239.26, -122.58	0.0092	0.0076	0.0045	0.0020
3	345.73, -450.61	213.11, -164.06	1173.42, 439.84	-200.92, 218.25	658.91, 721.67	228.63, -127.78	0.010	0.0091	0.0042	0.0010
4	678.70, 1310.60	713.32, -252.96	373.48, 675.68	1302.70, -295.48	1426.90, 1097.20	-782.92, 485.56	0.0120	0.0096	0.0073	0.0035
5	376.23, 1137.81	1092.57, 996.73	1242.03, 1298.31	434.63, -422.79	1019.76, 314.46	873.32, 1025.44	0.0098	0.0078	0.0065	0.0028
6	372.56, 1102.37	1115.97, 990.58	1260.18, 1285.77	429.18, -426.02	1015.21, 310.99	871.07, 1022.05	0.0095	0.0072	0.0080	0.0042
7	385.22, 1098.75	1146.18, 1002.26	1265.85, 1281.16	431.52, -425.93	1011.87, 313.65	867.48, 1026.71	0.0160	0.0098	0.0077	0.0052
8	387.61, 1092.83	1149.28, 1006.44	1268.36, 1275.94	425.74, -422.32	1009.52, 311.88	786.12, 1026.54	0.0120	0.0095	0.0066	0.0043

### 3.2. Performance Comparison of Flower Pollination Algorithms and Other Nature-Inspired Stochastic Methods applied in LLE Parameter Identification

The numerical performance of FPA and MFPA has been compared with the efficacy of other metaheuristics algorithms, with and without closure equations and local optimization, for performing the LLE parameter identification in tested food products systems. For this analysis, the ternary and quaternary systems reported in Table 2 have been employed. The methods assessed in this stage were: Genetic Algorithm (GA), Simulated Annealing (SA), Harmony Search Algorithm (HSA) and Backtracking Search Optimization Algorithm (BSOA). Results of this comparative study are reported in Figs. (5) and (6).



**Fig. (5).** RMSD values of FPA, MFPA, SA, GA, HAS and BSOA (with and without closure equations and local optimization) for LLE parameter identification using NRTL and UNIQUAC models in selected food products systems. Mixtures: **a)** water + levulinic acid + dimethyl succinate at 298.15 K, **b)** water + levulinic acid + glutarate at 298.15 K, **c)** palm oil + palmitic acid+ ethanol + water at 318.2 K and **d)** limonene + carvone + ethanol + water at 298.2 K.



**Fig. (6).** RMSD *versus* NFE for FPA, MFPA, SA, GA, HAS and BSOA with closure equations for LLE parameter identification using NRTL and UNIQUAC models in selected food products systems. Mixtures: **a)** water + levulinic acid + dimethyl succinate at 298.15 K, **b)** water + levulinic acid + glutarate at 298.15 K, **c)** palm oil + palmitic acid + ethanol + water at 318.2 K and **d)** limonene + carvone + ethanol + water at 298.2 K.

In particular, Fig. (5) shows the RMSD values obtained during the parameter estimation of NRTL and UNIQUAC models for the selected food products systems using all stochastic solvers. It is clear that MFPA outperformed all other algorithms in terms of reliability (*i.e.*, it showed the lowest values of RMSD) with and without the closure equations and local optimization. It is interesting to remark that the use of the local optimization has more impact on the performance of the other stochastic methods in comparison to Flower Pollination Algorithms. This result suggests that FPA and MFPA may show better exploration capabilities for finding the optimum parameters  $A_{ij}$ .

On the other hand, Fig. (6) shows the evolution of the RMSD values *versus* NFE for all optimizers used for LLE parameter estimation of local composition models in selected ternary and quaternary systems. Overall, the most reliable algorithms for LLE modeling are BSOA, FPA and MFPA, which outperformed GA, SA and HAS. In particular, MFPA may reach a high precision in the solution obtained for LLE parameter identification. It is clear that the application of closure equation improves the solution quality of the stochastic methods irrespective of the used model. For all mixtures, the MFPA with closure equations offered the best tradeoff between reliability and numerical effort for both NRTL and UNIQUAC models.

## CONCLUSION

This paper introduces the application of Flower Pollination Algorithms to phase equilibrium calculations of LLE systems. In particular, this novel metaheuristic has been applied in the parameter identification of UNIQUAC and NRTL models from ternary and quaternary systems relevant for food products mixtures. In general, Modified Flower Pollination Algorithm performed better than the original Flower Pollination Algorithm in LLE parameter identification with and without the application of closure equations. In fact, Modified Flower Pollination Algorithm with closure equations showed better solution quality and convergence characteristics for all the multicomponent systems tested in this study. This novel stochastic method outperformed other metaheuristics such as Genetic Algorithm, Harmony Search or Simulated Annealing in LLE parameter identification. However, the parameter identification involving

closure equations may impact on results of LLE modeling if a proper selection of the independent parameters  $A_{ij}$  is not performed. On the other hand, UNIQUAC model offers a better performance than NRTL model for LLE modeling in tested food product mixtures. Therefore, this local composition model is a proper choice for thermodynamic calculations involved in the process system engineering of food-based multicomponent mixtures.

## CONFLICT OF INTEREST

The authors confirm that this article content has no conflict of interest.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Authors acknowledge the financial support provided by University of Biskra and Instituto Tecnológico de Aguascalientes.

## REFERENCES

- [1] H. Katayama, and T. Satoh, "Liquid-liquid equilibria of three ternary systems: Glycerol + Acetone + Water, Glycerol + 1,4Dioxane + Water, Glycerol + Acetonitrile + Water", *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, vol. 22, pp. 1-15, 2015. [<http://dx.doi.org/10.15261/serdj.22.1>]
- [2] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, and G.R. Choppin, *Solvent Extraction Principles And Practice*, 2nd ed. Marcel Dekker: New York, 2004. [<http://dx.doi.org/10.1201/9780203021460>]
- [3] H. Zhang, A. Bonilla-Petriciolet, and G.P. Rangaiah, "A Review on global optimization methods for phase equilibrium modeling and calculations", *Open Thermodyn. J.*, vol. 5, pp. 71-92, 2011. [<http://dx.doi.org/10.2174/1874396X01105010071>]
- [4] V. Bhargava, S.E. Fateen, and A. Bonilla-Petriciolet, "Cuckoo Search: A new nature-inspired optimization method for phase equilibrium calculations", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 337, pp. 191-200, 2013. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.09.018>]
- [5] M.B. Oliveira, L.A. Follegatti-Romero, M. Lanza, F.R. Batista, E.A. Batista, and A.J. Meirelles, "Low pressure vapor-liquid equilibria modeling of biodiesel related systems with the Cubic-Plus-Association (CPA) equation of state", *Fuel*, vol. 133, pp. 224-231, 2014. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.016>]
- [6] H. Renon, L. Asselineau, G. Cohen, and C. Rairnbault, *CalculsurOrdinateur des Equilibres Liquid-Vapeur et Liquide-Liquide*. Technip: Paris, 1970.
- [7] H. Renon, and J.M. Prausnitz, "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures", *AIChE J.*, vol. 14, pp. 135-144, 1968. [<http://dx.doi.org/10.1002/aic.690140124>]
- [8] R.K. Sahoo, T. Banerjee, S.A. Ahmad, and A. Khanna, "Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 239, pp. 107-119, 2006. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2005.11.006>]
- [9] A. Merzougui, A. Bonilla-Petriciolet, A. Hasseine, D. Laiadi, and N. Labed, "Modeling of liquid-liquid equilibrium of systems relevant for biodiesel production using Backtracking Search Optimization", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 388, pp. 84-92, 2015. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.041>]
- [10] A. Merzougui, A. Hasseine, and D. Laiadi, "Application of the harmony search algorithm to calculate the interaction parameters in liquid-liquid phase equilibrium modeling", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 324, pp. 94-101, 2012. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.029>]
- [11] A. Merzougui, A. Hasseine, A. Kabouche, and M. Korichi, "LLE for the extraction of alcohol from aqueous solutions with diethyl ether and dichloromethane at 293.15 K, parameter estimation using a hybrid genetic based approach", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 309, pp. 161-167, 2011. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.07.011>]
- [12] A. Bonilla-Petriciolet, and J.G. Segovia-Hernández, "A comparative study of particle swarm optimization and its variants for phase stability and equilibrium calculations in multicomponent reactive and non-reactive systems", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 289, pp. 110-121, 2010. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2009.11.008>]
- [13] A. Bonilla-Petriciolet, "On the capabilities and limitations of harmony search for parameter estimation in vapor-liquid equilibrium modeling", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 332, pp. 7-20, 2012. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.07.007>]
- [14] A. Bonilla-Petriciolet, G.A. Iglesias-Silva, and K.R. Hall, "Calculation of homogeneous azeotropes in reactive and non-reactive mixtures using a stochastic optimization approach", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 281, pp. 22-31, 2009. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2009.03.009>]
- [15] S.E. Fateen, and A. Bonilla-Petriciolet, "A note on effective phase stability calculations using a gradient-based cuckoo search algorithm", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 375, pp. 360-366, 2014.

- [http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.05.009]
- [16] A. Merzougui, A. Hasseine, and D. Laiadi, "Liquid-liquid equilibria of {n-heptane+toluene+aniline} ternary system: experimental data and correlation", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 308, pp. 142-147, 2011.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.06.019]
- [17] D. Laiadi, A. Hasseine, and A. Merzougui, "Homotopy method to predict liquid-liquid equilibria for ternary mixtures of (water+carboxylic acid+organic solvent)", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 313, pp. 114-120, 2011.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.09.034]
- [18] A.M. Khalil, S.E. Fateen, and A. Bonilla-Petriciolet, "Gravitational search, monkey and krill herd swarm algorithms for phase stability, phase equilibrium and chemical equilibrium problems", *Chem. Eng. Commun.*, vol. 203, no. 3, pp. 389-406, 2015.  
[http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2015.1004666]
- [19] S.E. Fateen, and A. Bonilla-Petriciolet, "On the effectiveness of nature-inspired metaheuristic algorithms for performing phase equilibrium thermodynamic calculations", *Scientific World J.*, vol. 2014, pp. 1-12, 2014. Article ID 374510.
- [20] J.E. Jaime-Leal, A. Bonilla-Petriciolet, V. Bhargava, and S.E. Fateen, "Nonlinear parameter estimation of e-NRTL model for quaternary ammonium ionic liquids using Cuckoo Search", *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 93, pp. 464-472, 2015.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2014.06.014]
- [21] X.S. Yang, "Flower pollination algorithm for global optimization", *Lect. Notes Comput. Sci.*, vol. 7445, pp. 240-249, 2012.  
[http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-32894-7\_27]
- [22] S.A. Ahmad, and A. Khanna, "Closure equations in the estimation of binary interaction parameters", *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 20, pp. 736-744, 2003.  
[http://dx.doi.org/10.1007/BF02706917]
- [23] A. Kabouche, A. Boulouf, A. Abidi, and N. Gherraf, "Interaction parameter estimation in liquid-liquid phase equilibrium modeling using stochastic and hybrid algorithms", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 336, pp. 113-121, 2012.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.09.002]
- [24] H.M. Dubey, M. Pandit, and B.K. Panigrahi, "A biologically inspired modified flower pollination algorithm for solving economic dispatch problems in modern power systems", *Cognit. Comput.*, vol. 7, pp. 594-608, 2015.  
[http://dx.doi.org/10.1007/s12559-015-9324-1]
- [25] X.S. Yang, M. Karamanoglu, and X. He, "Multi-objective flower algorithm for optimization", *Procedia Comput. Sci.*, vol. 18, pp. 861-868, 2013.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.procs.2013.05.251]
- [26] H. Uslu, A. Gok, and S.I. Kirbaslar, "Phase equilibria of (water + levulinic acid + dibasic esters) ternary systems", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 282, pp. 20-24, 2009.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2009.04.017]
- [27] H. Uslu, A. Gok, and S.I. Kirbaslar, "Phase equilibria of (water+levulinic acid + alcohol) ternary systems", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 273, pp. 21-26, 2008.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2008.08.004]
- [28] H. Li, and K. Tamura, "Ternary liquid-liquid equilibria for (water + terpene + 1-propanol or 1-butanol) systems at the temperature 298.15 K", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 263, pp. 223-230, 2008.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2007.10.014]
- [29] A. Gok, S.I. Kirbaslar, H. Uslu, and H.G. Gilani, "Liquid-liquid equilibria of (water + butyric acid + diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 303, pp. 71-75, 2011.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.01.012]
- [30] C.B. Gonçalves, and A.J. Meirelles, "Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 221, pp. 139-150, 2004.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2004.05.002]
- [31] C.M. Oliveira, C.C. Koshima, M.C. Capellini, F.H. Carvalho, K.K. Aracava, C.B. Gonçalves, and C.E. Rodrigues, "Liquid-liquid equilibrium data for the system limonene+carvone+ ethanol + water at 298.2 K", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 360, pp. 233-238, 2013.  
[http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.057]

Received: September 17, 2015

Revised: December 17, 2015

Accepted: December 23, 2015

© Merzougui et al. Licensee Bentham Open.

This is an open access article licensed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non-Commercial 4.0 International Public License (CC BY-NC 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>), which permits unrestricted, non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the work is properly cited.