

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle

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

Option: Génie Chimique

***Etude de l'équilibre entre phases liquides des
systèmes électrolytes et non électrolytes :
Expérimentation et modélisation.***

Présentée par :

M^{me}. LAMI Nassima

Soutenue publiquement le 15/09/2022

Devant le jury composé de :

Mr. HASSEINE Abdelmalek

Pr Président

Univ. BISKRA

Mr. MERZUGUI Abdelkrim

Pr Directeur de thèse

Univ. BISKRA

Mr. NEDDJAR Zohir

Pr Examineur

Univ. KHENCHLA

Mr. LAAOUINI Salaheddine

Pr Examineur

Univ. ELOUED

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le Tout Puissant, Le Miséricordieux qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce travail et m'a permis de le discuter

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Mr MERZOUGUI Abdlekrim qui m'a proposé ce sujet et a accepté de le diriger. Ses qualités scientifiques et pédagogiques ont contribuées beaucoup dans l'aboutissement de ce travail, je le remercie vivement pour son encadrement et bienveillant. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail : Mr HASSEINE Abdelmalek qui a accepté d'être président du jury, Mr NEDDJAR Zoufir et Mr LAAOUINI Salaheddine pour leurs précieux rapports.

Je remercie aussi mes collègues de travail au département de génie des procédés de l'université d'eloued notamment : BOUGHZEL Abdeslam, ROUAHNA Noureddine et BELGHITH M^{ed} Yazid ainsi que tous mes amis, sans oublier toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail

Pour conclure, je souhaite remercier toute ma famille qui m'a toujours si sincèrement entourée et encouragée particulièrement, mon père Abdelhamid et mon époux CHENNOUFI Hakim à qui je dois toute cette réussite.

Remerciement	I
Sommaire	II
Nomenclature	VI
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	XII
Résumé	XIII

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------	-----------

I. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1. Introduction	05
I.2. Principe de l'extraction liquide-liquide	05
I.3. Processus de l'extraction	06
I.3.1. Mécanisme De l'extraction Liquide-Liquide	06
I.3.2. Schéma Des Procèdes d'extraction Liquide-Liquide	07
I.3.3. Interactions dans les liquides	10
I.3.4. Classification Des Différents Systèmes d'extraction	11
I.3.4.1. Distribution par simple partage	11
I.3.4.2. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique).	11
I.3.4.3. Distribution impliquant une solvation en phase organique	12
I.3.4.4. Distribution Par Formation De Paires d'ions	12
I.4. Mise En Œuvre De l'extraction	12
I.4.1. Propriétés du solvant	12
I.4.2. Le choix du solvant	13
I.4.3. Classification des solvants..	14
I.4.4. Régénération du solvant	15
I.5. Application de l'extraction liquide-liquide	15
I.6. Les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liq-liq	16
I.6.1. Coefficient de distribution et courbe de partage	16
I.6.2. Sélectivité	17
I.6.3. Facteur de séparation	17
<i>Références bibliographiques du 1^{er} chapitre</i>	

II. ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

II.1. Introduction	18
II.2. Approche thermodynamique	18
II.2.1. Notions de phase	18
II.2.2. Les grandeurs extensives et intensives	19
II.2.3. Les propriétés partielles	20
II.2.4. Interactions dans les liquides	20
II.2.5. Potentiel chimique et l'enthalpie libre	20
II.2.6. Condition d'équilibre liquide-liquide	21

II.2.7. Activité chimique et coefficient d'activité	22
II.3. Equilibre de phases liquides	23
II.3.1. Condition d'équilibre liquide-liquide	23
II.3.2. La séparation de phases	25
II.3.3. Equilibre liquide -liquide pour les systèmes électrolytes	27
II.4. Les modèles de coefficient d'activité	28
II.4.1. Modèle <i>NRTL</i> pour les solutions non électrolytiques	29
II.4.2. Modèle <i>UNIQUAC</i> pour les solutions non électrolytiques	32
II.4.3. Extension de modèle <i>UNIQUAC</i> pour les systèmes électrolytes	34
<i>Références bibliographiques du 2^{ème} chapitre</i>	

III. EFFET DE SEL SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. Introduction	37
III.2. Généralités sur les réactions en solution aqueuse	37
III.2.1. Les interactions spécifiques aux solutions d'électrolytes	37
III.2.2. Grandeurs électrolytiques	38
III.2.2.1. Force ionique	38
III.2.2.2. Coefficient d'activité moyen	38
III.2.2.3. Coefficient osmotique	38
III.2.3. Phénomènes de dissociation	39
III.2.4. Phénomènes de solvation des ions	39
III.3. Théories de l'effet de sel	41
III.3.1. Théorie de l'hydratation	41
III.3.2. Théorie électrostatique	42
III.3.3. La théorie de pression interne	43
III.3.4. Théorie de dipôle d'eau	43
III.3.5. Théorie basée sur les forces de <i>Van Der Waals</i>	44
III.4. Application de l'effet de sel	45
III.4.1. Fermentation extractive	45
III.4.2. Cristallisation extractive	45
III.4.3. Déshydratation des solvants	45
III.4.4. Purification de l'acide phosphorique	45
III.4.5. Purification des biomolécules	46
III.4.6. Dessalement de l'eau de mer	46
III.5. Les modèles thermodynamique pour les systèmes électrolytes	46
III.5.1. Les modèles théoriques	46
III.5.1.1. Primitif	47
A. Modèle <i>Debye-Hückel</i>	47
B. Modèle <i>MSA (Mean Spherical Approximation)</i>	48
III.5.1.2. Non primitif	49
III.5.2. Les modèles empiriques et semi-empiriques	49
III.5.2.1. Modèle de <i>Guggenheim</i> (1955)	49
III.5.2.2. Modèle de <i>Pitzer</i> (1973)	49
III.5.2.3. Modèles de composition locale	50
A. Modèle <i>NRTL-électrolyte</i>	50
B. Modèle <i>UNIQUAC-électrolyte</i>	51
<i>Références bibliographiques du 3^{ème} chapitre</i>	

IV. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INTERACTIONS DES MODELES THERMODYNAMIQUES

IV.1. Introduction	53
IV.2. Le réseau de neurones artificiels (ANN)	53
IV.2.1. Présentation et historique	53
IV.2.2. Neurone biologique	54
IV.2.3. Neurone artificiel (formel)	55
IV.2.4. Réseaux de neurones	57
IV.2.4.1. Définition	57
IV.2.4.2. Architecture des réseaux de neurones	57
IV.2.4.3. Choix de réseau de neurones artificiels	60
IV.3. Elephant herding optimization algorithm (EHA)	60
IV.3.1. Origine et principe	60
IV.3.2. Description de la méthode EHA	62
IV.3.3. Sélection des variantes	63
IV.3.4. Avantages et Applications de la méthode EHA	64
IV.4. Conclusion	64
<i>Références bibliographiques du 4^{ème} chapitre</i>	

V. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE- LIQUIDE

V.1. Produits chimiques utilisés	65
V.1.1. Systèmes Eau-Sels-Butanone	65
V.1.2. Systèmes Eau- <i>NN</i> diméthylacétamide- (<i>Penanol-1/Hexanol-1</i>)	66
V.2. Techniques expérimentales	69
V.2.1. Construction des courbes d'étalonnage	69
V.2.2. Construction des droites d'équilibre (tie-lines)	70
V.3. Paramètres de suivi de l'équilibre liquide-liquide	70
V.3.1. Traitement empirique des données d'équilibre	71
V.3.2. Corrélation de <i>Setschenow</i>	72
<i>Références bibliographiques du 5^{ème} chapitre</i>	

VI. RÉSULTATS & DISCUSSIONS

VI.1. Résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide	74
VI.1.1. Résultats Expérimentaux pour les systèmes binaires	74
VI.1.1.1. Équilibre liquide-liquide du système Eau- Butanone-Sels	74
VI.1.1.2. Distribution de sel	79
VI.1.1.3. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+Butanone	80
VI.1.2. Résultats Expérimentaux pour les systèmes ternaires	83
VI.1.3. Evaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide	87
VI.1.3.1. Coefficient de distribution	87
VI.1.3.2. facteur de séparation	88
VI.1.4. Modélisation des résultats expérimentaux	93
VI.1.5. Corrélation de <i>Setschenow</i>	100
VI.2. Modélisation thermodynamique	103

Sommaire

VI.2.1. Prédiction des résultats des équilibres liquides-liquides pour les systèmes binaires	103
VI.2.1.1. Le modèle <i>Extended Modified-UNIQUAC</i>	103
VI.2.1.2. Le modèle <i>ANN</i>	105
VI.2.2. Prédiction des résultats des équilibres liquides-liquides pour les systèmes ternaires	109
VI.2.2.1. Test des paramètres d'optimisation (<i>EHA</i>)	112
VI.2.2.2. Effets du facteur d'échelle α , du facteur β et du n_{Clan} sur les performances de l' <i>EHA</i>	112
VI.2.2.3. Le nombre maximal d'itération (<i>Itérations</i>)	117
Références bibliographiques du 6 ^{ème} chapitre	
CONCLUSION GENERALE	123
Annexes	XVI

Lettres Latines :

a	Activité.
a	Distance minimale d'approche.'
A_{ij}	Paramètre ajustable du modèle NRTL.
A^{DH}	Constante de <i>Debye-Hückel</i> dépend de T et c .
B^{DH}	Constante de <i>Debye-Hückel</i> dépend de T et D .
C	Concentration molaire.
D_i	Coefficient de distribution.
D	Constante diélectrique.
DH	<i>Debye-hückel</i> .
e	La charge de l'électron.
E	Phase extraite.
f	Fugacité.
F	Energie libre.
F	Force de Coulomb.
f_{ijk}	correspond aux facteurs de pondération associés aux points expérimentaux
g	Enthalpie libre molaire.
g_{ji}	L'énergie d'interaction entre les espèces i et j .
G	Enthalpie libre (énergie de <i>Gibbs</i>).
GE	Energie libre d'excès
G^*j	Fonction standard de Gibbs pour l'ion j
Gm	L'énergie libre de <i>Gibbs</i> du mélange
G_{ji}	paramètre d'énergie du modèle <i>NRTL</i>
Gid	L'énergie libre de <i>Gibbs</i> à l'état idéal
g_{ij}	L'énergie d'interaction entre les constituant j et i
H	Enthalpie.
i	Constituant.
I	Force ionique. K Kelvin
k_S	Constante dépend du sel.
Ln	Logarithme népérien.
l	Distance entre deux ions m Masse.
M	Masse molaire.
n	Nombre de mole
η_D	Indice de réfraction
n_{Clan}	nombre de clans
N_C	Nombre de constituant.
N_{av}	Nombre d'Avogadro.
N_i	Nombre de moles d'ion.
N_p	Nombre de phase à l'équilibre.

Nomenclature

Nt	Nombre de tie-lines.
OF	Fonction objective P Pression.
qi	Paramètre de taille du corps pur correspondant à la surface.
r	Rayon ionique.
r	Distance séparant les deux ions de centre à centre.
r_e	Rayon de la sphère d'eau.
r_i	Paramètre de taille du corps pur correspondant au volume.
R	Phase raffinat.
R	Constante universelle des gaz parfaits.
R^2	Coefficient de régression
S	Entropie
S	Selectivité
S_0	Phase solvant pur
T	Température
u_{ji} et u_{ii}	Energies d'interaction, considérés comme des paramètres binaires du modèle.
U	Energie interne.
U	L'énergie potentielle du système biparticulaire.
ν	Nombre de degré de liberté du système.
V	Volume.
w_i	Fraction massique du constituant (i).
Z_{\pm}	Nombre de charges porté par chaque ion

Lettres Grecques :

α	Facteur d'échelle
α_{ji}	Une constante caractérisant la répartition non aléatoire de la molécule j autour de la molécule i
α_{ij}	Caractère non aléatoire du modèle <i>NRTL</i>
β	Facteur de séparation
β	Facteur de l'analyse de sensibilité
ε	Le constant diélectrique du milieu.
ϕ	Nombre de phases.
ϕ_i	Fraction de segment
θ_i	La fraction de surface.
γ	Coefficient d'activité.
γ_{\pm}	Coefficient d'activité moyen
μ	Potentiel chimique.
μ_i^K	Potentiel chimique du constituant (i) dans la phase (K).
ν_{\pm}	Coefficients stœchiométriques.
τ_{ji}	Paramètre ajustable du modèle <i>NRTL</i> .

Abréviations :

<i>ARD</i>	Average Relative Deviation (l'écart relatif moyen)
<i>ANN</i>	Artificial Neural Network
<i>cal</i>	Calcul
<i>Exp</i>	Expérimentale
<i>ELECNRTL</i>	Electrolyte NRTL
<i>EHA</i>	ElephantHerdingOptimizationAlgorithm
<i>LLE</i>	Liquid-LiquidEquilibrium
<i>NRTL</i>	Non RandomTwoLiquids
<i>RMSD</i>	RootMean SquareDeviation (Déviation quadratique moyenne)
<i>UNIQUAC</i>	Universal Quasi Chemical
<i>UNIFAC</i>	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure (I-1) : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide (étage théorique)	06
Figure (I-2) : Schéma du processus d'extraction liquide-liquide	07
Figure (I-3) : Schéma d'un bac mélangeur-décanteur de l'Extraction Liquide-Liquide	07
Figure (I-4) : Schéma de l'extraction à étage unique	08
Figure (I-5) : Suivi de l'extraction à étage unique	09
Figure (I-6) : Schéma de l'extraction de trois étages	09
Figure (I-7) : Suivi de l'extraction à étages multiples	10
Figure (I-8) : Schéma de principe de l'extraction continue à contre-courant	16

CHAPITRE II

Figure (II-1) : Schéma représentatif de l'équilibre de phase	22
Figure (II-2): Représentation de G^m pour un mélange idéal	26
Figure (II-3) : Représentation de G^m pour un mélange non idéal	26
Figure (II-4) : Cellule élémentaire d'un mélange à « n » constituants	30

CHAPITRE III

Figure (III-1): Phénomène de la solvation d'un solide	40
Figure (III-2) : Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion ($NaCl$)	40
Figure (III-3): Représentation schématique de la théorie d'hydratation	42
Figure (III-4) : Représentation schématique de la théorie électrostatique	42
Figure (III-5) : Représentation schématique de la théorie de la pression interne	43
Figure (III-6) : Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau	44
Figure (III-7) : Représentation schématique de la théorie des forces de <i>Van Der Waals</i> .	44

CHAPITRE IV

Figure (IV-1): Neurone biologique	55
Figure (IV-2) : Structure d'un neurone artificiel	55
Figure (IV-3) : Mise en correspondance neurone biologique / neurone artificiel	56
Figure (IV-4) : Architecture d'un réseau de neurones	58
Figure (IV-5) : Perceptron monocouche	59
Figure (IV-6) : Structure de <i>PMC</i> « <i>feed-forward</i> »	60
Figure (IV-7) : Les phases de mise à jour et de séparation sur les clans des éléphants	62
Figure (IV-8) : Quelques applications de la méta-heuristique <i>EHA</i>	64

CHAPITRE V

Figure (V-1) : Courbes d'étalonnages du système binaire <i>Eau-Butanone</i>	69
---	----

CHAPITRE VI

Figure (VI-1): Données d'équilibres du système <i>Eau+NaCl+Butanone</i> , à 25°C	76
Figure (VI-2): Données d'équilibres du système <i>Eau+NaCl+Butanone</i> , à 30°C	76
Figure (VI-3): Données d'équilibres du système <i>Eau+KCl+Butanone</i> , à 25°C	77
Figure (VI-4): Données d'équilibres du système <i>Eau+KCl+Butanone</i> , à 30°C	77

Liste des figures

Figure (VI-5): Données d'équilibres du système <i>Eau+LiCl+Butanone</i> , à 25°C	78
Figure (VI-6): Données d'équilibres du système <i>Eau+LiCl+Butanone</i> , à 30°C	78
Figure (VI-7) : Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, <i>Eau +Butanone</i>	79
Figure (VI-8): Comparaison de l'efficacité de « <i>Salting-out</i> » pour le système <i>eau +Butanone</i> avec différents sels à 25 et 30°C	80
Figure (VI-9): Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire, <i>Eau +Butanone</i> avec différents sels à 25 et 30°C	82
Figure (VI-10) : Comparaison des données <i>ELL</i> mesurées pour la <i>Butanone</i> en phase aqueuse et données rapportées dans la littérature	83
Figure (VI-11): Données d'équilibres du système <i>Eau+DMAC+Pentanol-1</i> , à 25°C	85
Figure (VI-12): Données d'équilibres du système <i>Eau+DMAC+Pentanol-1</i> , à 35°C	85
Figure (VI-13): Données d'équilibres du système <i>Eau+DMAC+Hexanol-1</i> , à 25°C	86
Figure (VI-14): Données d'équilibres du système <i>Eau+DMAC+Hexanol-1</i> , à 35°C	86
Figure (V-15): Evolution de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse	87
Figure (V-16): Evolution de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique en <i>DMAC</i> dans la phase aqueuse pour le système (<i>Eau + DMAC + Alcools</i>) à 25 et 35°C	88
Figure (VI-17): facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse pour le système (<i>Eau + Butanone</i>) à 25 et 30°C	89
Figure (VI-18): facteur de séparation en fonction de fraction massique de <i>DMAC</i> dans la phase aqueuse pour le système (<i>Eau + DMAC + Alcools</i>) à 25 et 35°C	89
Figure (VI-19): comparaison de facteur de séparation de <i>DMAC</i> avec différents solvants	92
Figure (VI-20): Corrélation de <i>Bachman-Brawn</i> pour le système <i>Eau+Sels+Butanone</i>	94
Figure (VI-21): Corrélation de <i>Bachman-Brawn</i> pour le système <i>Eau+DMAC+Alcools</i>	94
Figure (VI-22): Corrélation d' <i>Ishida</i> pour le système <i>Eau +Sels +Butanone</i>	95
Figure (VI-23): Corrélation d' <i>Ishida</i> pour le système <i>Eau +DMAC +Alcools</i>	95
Figure (VI-24): Corrélation de <i>Hand</i> pour le système <i>Eau+Sels+Butanone</i>	96
Figure (VI-25) : Corrélation de <i>Hand</i> pour le système <i>Eau +DMAC +Alcools</i>	96
Figure (VI-26): Corrélation d' <i>Othmer-Tobias</i> pour le système <i>Eau+Sels+Butanone</i>	97
Figure (VI-27): Corrélation d' <i>Othmer-Tobias</i> pour le système <i>Eau +DMAC +Alcools</i>	97
Figure (VI-28): tracé des résidus par rapport à la réponse prévue pour les deux équations de fiabilité	99
Figure (VI-29): Corrélation des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de <i>Setschenow</i> pour le système <i>Eau+NaCl+Butanone</i> à 25 et 30°C	100
Figure (VI-30): Corrélation des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de <i>Setschenow</i> pour le système <i>Eau+KCl+Butanone</i> à 25 et 30°C	101
Figure (VI-31): Corrélation des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de <i>Setschenow</i> pour le système <i>Eau+LiCl+Butanone</i> à 25 et 30°C	101
Figure (VI-32): Architecture du modèle <i>ANN</i> utilisé pour la modélisation d'équilibre du système <i>Eau+Sels+Butanone</i>	107
Figure (VI-33): Diagramme croisé du coefficient de distribution de soluté prédit par le	108

modèle <i>MLP-ANN</i> par rapport aux données expérimentales	
Figure (VI-34): Variation de la valeur <i>RMSD</i> avec changement de α et β du solveur <i>EHA-C</i> pour le système ternaire <i>Eau + DMAC + Pentanol-1</i> à 25°C	114
Figure (VI-35): Comportement de convergence du solveur <i>EHA-C</i> sur différentes valeurs de β pour le système ternaire <i>eau +DMAC+pentanol-1</i> à 25°C, a) <i>UNIQUAC</i> , b) modèle <i>NRTL</i>	115
Figure (VI-36) : Comportement de convergence du solveur <i>EHA-C</i> sur différentes valeurs de α pour le système ternaire (<i>eau + DMAC + pentanol</i> à 298.15K), a) <i>UNIQUAC</i> , b) modèle <i>NRTL</i>	116
Figure (VI-37): Valeur <i>RMSD</i> en fonction du nombre de clan n_{clan} avec équations de fermeture pour <i>ELL</i> du système ternaire <i>Eau + DMAC + Pentanol-1</i> à 25°C	117
Figure (VI-38): Performances de convergence du solveur <i>EHA</i> du modèle <i>UNIQUAC</i> en fonction du nombre de générations pour l'estimation des paramètres <i>ELL</i> dans le système : <i>Eau+DMAC+Pentanol-1</i> à 25°C	118
Figure (VI-39): Performances de convergence du solveur <i>EHA</i> du modèle <i>NRTL</i> en fonction du nombre de générations pour l'estimation des paramètres <i>ELL</i> dans le système : <i>Eau+DMAC+Pentanol-1</i> à 25°C	118
Figure (VI-40): Comparaison des données mesurées et calculées (toutes les données)	121
Figure (VI-41): Graphique résiduel des compositions <i>ELL</i> de toutes les données	122

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE IV

Tableau (IV-1): Analogie entre le neurone biologique et le neurone formel	56
Tableau (IV-2): Fonctions de transfert $z = (y)$	57

CHAPITRE V

Tableau (V-1) : Caractéristiques des sels utilisés	65
Tableau (V-2) : Caractéristiques de solvants organiques utilisés	68

CHAPITRE VI

Tableau (VI-1) : Données expérimentales pour le système <i>Eau(1)+NaCl(2)+Butanone (3)</i> à 25 et 30 °C	74
Tableau (VI-2) : Données expérimentales pour le système <i>Eau(1)+KCl(2)+Butanone (3)</i> à 25 et 30 °C	75
Tableau (VI-3) : Données expérimentales pour le système <i>Eau(1)+LiCl(2) +Butanone (3)</i> à 25 et 30 °C	75
Tableau (VI-4) : Caractéristiques des cations	82
Tableau (VI-5) : Données expérimentales pour le système <i>Eau(1)+DMAC(2)+Pentanol-1(3)</i> à 25 et 35 °C	84
Tableau (VI-6) : Données expérimentales pour le système <i>Eau(1)+DMAC(2)+Hexanol-1(3)</i> à 25 et 35 °C	84
Tableau (VI-7) : Coefficient de distribution et facteur de séparation des systèmes <i>Eau+Sels+Butanone</i> à 25 et 30°C	90
Tableau (VI-8) : Coefficient de distribution et facteur de séparation des systèmes <i>Eau+DMAC+Alcools</i> à 25 et 35°C	91
Tableau (VI-9) : Constantes des corrélations pour les systèmes (<i>Eau+sels+Butanone</i>) et (<i>Eau+DMAC +alcools</i>) à 25, 30 et 35 °C	98
Tableau (VI-10) : Valeurs calculées des paramètres de l'équation de <i>Setschenow</i> pour les mélanges <i>Eau + Butanone + Sels</i>	102
Tableau (VI-11) : Les paramètres structurels <i>UNIQUAC r</i> et <i>q</i>	102
Tableau (VI-12): Paramètres d'interactions binaires et valeurs <i>RMSD</i> de corrélation par le modèle <i>Extended Modified-UNIQUAC</i> pour <i>ELL</i> du système <i>Eau+Sels+Butanone</i>	105
Tableau (VI-13) : Domaines de paramètres <i>ELL</i> du système <i>Eau+Sels+Butanone</i> considérés pour le modèle <i>MLP-ANN</i>	106
Tableau (VI-14) : Poids synaptiques et valeurs de biais du modèle <i>MLP-ANN</i> pour corrélation <i>ELL</i> du système <i>Eau +Sels+Butanone</i>	108
Tableau (VI-15) : Les paramètres structurels <i>UNIQUAC r</i> et <i>q</i>	110
Tableau (VI-16) : Influence du facteur d'échelle α sur les performances de l' <i>EHA</i> ($\beta = 0.1$ et $n_{Clan} = 5$)	113
Tableau (VI-17) : Influence du facteur d'échelle β sur les performances de l' <i>EHA</i> ($\alpha = 0.5$ et $n_{Clan} = 5$)	113
Tableau (VI-18): paramètres d'interaction binaire <i>NRTL</i> ($\alpha=0.2$) pour le système <i>Eau(1)+DMAC(2)+alcools(3)</i>	119
Tableau (VI-19) : paramètres d'interaction binaire <i>UNIQUAC</i> pour le système <i>Eau(1)+DMAC(2)+alcools(3)</i>	120

Résumé

Les données d'équilibre liquide-liquide (*ELL*) pour le système partiellement miscible (*Eau + Butanone*) ont été mesurées en présence de *NaCl*, *KCl* et *LiCl* à 25 et 30°C. Les systèmes ont été comparés en termes d'efficacité de salting-out et d'effets de solvatation. Les données (*ELL*) pour les systèmes (*Eau + 1-Pentanol + DMAC*) et (*Eau + 1-Hexanol + DMAC*) ont été déterminées aussi à 25 et 35°C sous 101,1 kPa, les diagrammes de phases pour ces systèmes sont de type *I*, selon la classification *Trayball*.

La linéarité de l'équation de *Setschenow* indique que l'influence des sels utilisés sur les données (*ELL*) dans le système binaire étudié est additive. Alors, que l'équilibre en présence de sel, diminuent avec la température. La cohérence thermodynamique des données mesurées pour les systèmes ternaires a été vérifiée par différentes équations de corrélation. Les rapports de distribution (*D*) et les valeurs de sélectivité (*S*) ont été calculés en fonction des données d'équilibre mesurées pour évaluer les comportements d'extraction des solvants sélectionnés.

Le modèle prédictif *UNIQUAC étendu*-modifié et le réseau de neurones artificiels (*ANN*) ont été utilisés pour résoudre le comportement de phase de *ELL* des systèmes binaires. La comparaison de deux modèles indique que les capacités de prédiction du modèle *ANN* sont bien meilleures par rapport au modèle thermodynamique. D'autre part, les données expérimentales des systèmes ternaires ont été corrélées par les équations du coefficient d'activité non aléatoire à deux liquides (*NRTL*) et quasi chimique universel (*UNIQUAC*) avec l'algorithme d'optimisation de troupeau d'éléphants (*EHA*). *L'EHA* est une nouvelle méthode d'optimisation globale stochastique inspirée de la nature et a été utilisée pour l'estimation des paramètres d'*ELL* des modèles de composition locale dans des mélanges multi- composants. Les performances de cette nouvelle méthode de recherche méta-heuristique basée sur les essais pour la modélisation *ELL* avec et sans l'équation de fermeture ont été analysées.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide (*ELL*), modélisation, *ANN*, *UNIQUAC-étendu* modifié, *N,N*-Diméthyl Acétamide (*DMAC*), modèles de composition locale, *EHA*.

Abstract

Liquid-liquid equilibrium (*LLE*) data for the partially miscible (*Water + Butanone*) system were measured in the presence of *NaCl*, *KCl* and *LiCl* at 25 and 30°C. The systems were compared in terms of salting-out efficiency and solvation effects. The data (*LLE*) for the systems (*Water + 1-Pentanol + DMAC*) and (*Water + 1-Hexanol + DMAC*) were also determined at 25 and 35°C under 101.1 kPa, the phase diagrams for these systems are type *I*, according to the *Trayball* classification.

The linearity of the *Setschenow* equation indicates that the influence of the salts used on the data (*LLE*) in the binary system studied is additive. Whereas, the equilibrium in the presence of salt decreases with temperature. The thermodynamic correlation of the measured data for the ternary systems was checked by different correlation equations. Distribution ratios (*D*) and selectivity values (*S*) were calculated based on the measured equilibrium data to evaluate the extraction performances of the selected solvents.

Extended-modified *UNIQUAC* predictive model and artificial neural network (*ANN*) were used to solve the *LLE* phase behavior of binary systems. The comparison of the two models indicates that the prediction capabilities of the *ANN* model are much better compared to the thermodynamic model. On the other hand, the experimental data of the ternary systems were correlated by the equations of the non-random two-liquid (*NRTL*) and quasi chemical universal (*UNIQUAC*) activity coefficient with the elephant herding optimization algorithm (*EHA*). *EHA* is a new nature-inspired stochastic global optimization method and has been used for the estimation of *LLE* parameters of local composition models in multi-component mixtures. The performance of this novel swarm-based metaheuristic search method for *LLE* modeling with and without the closure equation was analyzed.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium (*LLE*), modeling, *ANN*, modified *extended-UNIQUAC*, *N,N-Dimethyl Acetamide (DMAC)*; local composition models ; *EHA*

المخلص

تم قياس بيانات التوازن سائل-سائل لأنظمة (ماء + بيوتانون) القابل للامتزاج جزئياً في وجود $NaCl$ و KCl و $LiCl$ عند 25 و 30 درجة مئوية. تمت مقارنة الأنظمة من حيث كفاءة التملح وتأثيرات الذوبان. بالإضافة إلى ذلك، تم تحديد بيانات خطوط التوازن للأنظمة (ماء+بننانول-1 + ديميثيل اسيتاميد) و (ماء + هكسانول-1 + ديميثيل اسيتاميد) عند درجات حرارة 25 و 35 درجة مئوية تحت 101.1 كيلو باسكال ، ومخططات الطور لهذه الأنظمة من الصنف I وفقاً لتصنيف Trayball .

تشير خطية معادلة سيشينوف إلى أن تأثير الأملاح المعطاة على بيانات ELL في الأنظمة المدروسة هو تأثير مضاف. بينما التوازن في وجود الملح ، ينخفض مع درجة الحرارة. تم التحقق من الترابط الديناميكي الحراري للبيانات المقاسة لخطوط التوازن للأنظمة الثلاثية بواسطة معادلات الارتباط. بالإضافة لذلك حساب نسب التوزيع (D) وقيم الانتقائية (S) بناءً على بيانات التوازن المقاسة لتقييم سلوكيات الاستخراج للمذيبات المختارة .

تم استخدام النماذج التنبؤية: UNIQUAC الموسع المعدل والشبكة العصبية الاصطناعية (ANN) لدراسة سلوك التوازن سائل-سائل للأنظمة الثنائية. تشير المقارنة بين النموذجين إلى أن قدرات التنبؤ لنموذج ANN أفضل بكثير من النموذج الديناميكي الحراري. من ناحية أخرى ، تم ربط البيانات التجريبية للأنظمة الثلاثية بواسطة معادلات معامل النشاط غير العشوائية ثنائية السائل (NRTL) وشبه الكيمائية العالمية (UNIQUAC) وخوارزمية تحسين قطع الفيل (EHA) التي تعد طريقة تحسين عالمية مستوحاة من الطبيعة ، وقد تم استخدامها لتقدير عوامل التوازن سائل-سائل لنماذج التركيب المحلية في الأمزجة متعددة المكونات. تم تحليل أداء هذه الطريقة مع وبدون معادلة الإغلاق.

الكلمات المفتاحية : التوازن سائل-سائل، النمذجة، ANN، تعديل ممتد UNIQUAC، ديميثيل اسيتاميد (DMAC)، نماذج التكوين المحلية، EHA

Introduction Générale

Le besoin de séparer des mélanges est de plus en plus important dans les procédés industriels. L'étude des équilibres liquide-liquide (*ELL*) pour une large variété des systèmes a toujours été un thème de recherche majeur et d'un grand intérêt. Par conséquent, le développement de méthodes efficaces pour la corrélation ou la prédiction des données d'équilibre est essentiel pour la conception des unités de séparation et l'optimisation des conditions de travail [1].

Des quantités importantes de solvants organiques sont considérées comme polluant. Dans un certain nombre de pays, les flux de déchets contenant des effluents industriels sont rejetés directement dans l'environnement sans aucun traitement, principalement en raison de l'absence de réglementations et de lois correspondantes sur le traitement des polluants organiques. Il existe de nombreux procédés pour éliminer les effluents organiques. Malgré la disponibilité de plusieurs méthodes pour traiter les contaminants organiques des eaux usées telles que : séparation membranaire, oxydation chimique, coagulation, dégradation microbienne électrochimique, aérobie et anaérobie, toutes ces techniques de traitement ont des limites inhérentes [2]. Ainsi, la récupération des contaminants à partir de solutions aqueuses en utilisant la technique d'extraction par solvant est industriellement et économiquement importante en raison des besoins énergétiques et des coûts inférieurs. Mais, dans le cas où les phases liquides sont partiellement miscibles ou constituées d'un mélange de solvants dont les caractéristiques électriques peuvent être fort différentes, la complexité est encore augmentée.

La présence de sel peut affecter nettement l'équilibre thermodynamique du système qui dépend en grande partie des forces intermoléculaires mises en jeu, par conséquent, les solutions aqueuses contenant des électrolytes, particulièrement des sels, ont une grande importance dans le domaine du génie chimique surtout sur les procédés de séparation. De nombreux travaux de recherche [3, 4], ont considéré les systèmes multicomposants, contenant des électrolytes, afin de comprendre leur comportement de phase et de calculer leurs propriétés thermodynamiques.

En général, ces études montrent que l'eau a un fort effet de solvation sur les anions et les cations, mais l'effet de *Salting-Out* est principalement relié avec la solvation des cations dans les sels [5-6]. L'effet de sel doit être considéré à la fois dans la conception du processus et la modélisation des opérations unitaires, car, cela peut affecter dans une large mesure les équilibres de phases thermodynamiques. Différents modèles thermodynamiques ont également été développés pour la prédiction des conditions d'équilibre liquide-liquide en présence d'électrolytes [7-8]. Cependant, ces modèles peuvent montrer certaines limites pour l'ajustement et la prédiction de l'*ELL* avec l'effet de *Salting-Out*.

Dans les applications industrielles on est souvent face à un problème d'équilibre entre phases de corps purs et de systèmes multi constituants. L'existence d'interaction moléculaire au sein d'un système se traduit par un écart à l'idéalité dont l'importance est directement liée à la grandeur de ces interactions. Le plus souvent, il faut tenir compte de cette non-idéalité, selon les conditions et la complexité des systèmes en question. Dans ce cas, l'utilisation des modèles d'activité est presque inévitable [9].

Dans la littérature plusieurs modèles d'activité de prévision des équilibres entre phases sont utilisés tels que *VANLAAR*, *WILSON*, *UNIQUAC* et *NRTL*. Les modèles *UNIQUAC* et *NRTL* ont l'avantage de donner de bonnes représentations des équilibres liquide-liquide en ajustant ces paramètres. Cet ajustement se fait par une méthode adéquate de minimisation de l'écart entre valeurs expérimentales et calculées. La précision du calcul dépend donc de la méthode d'optimisation choisie, ce qui se répercutera sur le calcul du procédé faisant intervenir l'équilibre prédit [10]. Du fait de forts écarts à l'idéalité dans les solutions électrolytes, il est impératif d'utiliser des équations et des modèles thermodynamiques précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques.

Les modèles classiques de calcul du coefficient d'activité, (*NRTL*, *UNIQUAC*, ...) appelés modèles physiques, ne permettent pas de représenter de manière satisfaisante les équilibres liquide-liquide de solutions multisolvants-multisels. Le modèle *UNIQUAC* électrolyte (version étendue du modèle *UNIQUAC*) a donc été spécialement conçu pour le traitement thermodynamique de ces solutions. Il est basé sur l'hypothèse que les électrolytes du système sont complètement dissociés.

Le but principal de la présente étude est d'apporter une contribution à la connaissance des équilibres de phases liquide-liquide d'un système binaire partiellement miscible (*Eau-Butanone*) et l'influence de l'ajout de certains sels minéraux tels que *NaCl*, *KCl* et *LiCl* sur le système binaire étudié à 25 et 30°C et deux systèmes ternaires comprenant le *NN-diméthylacétamide (DMAC)*, suite à l'intérêt croissant pour la séparation de ce dernier du fait qu'il est considéré comme polluant organique, tel que le système (*Eau+Pentanol-1+ DMAC*) et le système (*Eau +Hexanol-1+ DMAC*).

Notre travail consiste tout d'abord à la mesure des données d'équilibres pour les différents systèmes ; ensuite, les résultats obtenus sont utilisés pour ajuster les paramètres d'interactions. Un réseau de neurones artificiels (*ANN*) et un modèle *UNIQUAC* étendu [11-12] ont été utilisés pour calculer le comportement thermodynamique de l'équilibre liquide-liquide *Eau + Butanone + Sel* où les résultats des deux modèles ont été comparés. Les coefficients de distribution et la sélectivité du *DMAC* ont été déterminés et comparés à ceux d'autres données rapportées dans la littérature. En particulier, le solveur d'optimisation *EHA* a été appliqué en raison d'identifier des paramètres binaires des équations de coefficient d'activité *NRTL* et *UNIQUAC* avec et sans l'équation de fermeture. *EHA* est un nouveau solveur d'optimisation, qui se différencie de nombreux algorithmes de recherche, par un certain nombre de paramètres de contrôle [13]. Cependant, cette technique n'a pas été utilisée dans la modélisation des données d'ELL. En résumé, nos résultats ont montré que l'*EHA* est fiable pour modéliser le comportement d'équilibre de phase du système ternaire en utilisant spécialement l'équation de fermeture. De plus, la qualité des données d'équilibre mesurées a été vérifiée par les équations de *Bachman-Brawn*, *Ishida, Hand* et *Othmer-Tobias* pour tous les mélanges étudiés.

Le présent manuscrit est organisé de la manière suivante : une introduction générale exposant la problématique et l'objectif de l'étude, six chapitres et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous commençons par l'étude de phénomène d'extraction liquide-liquide.

Le deuxième chapitre s'intéresse aux équilibres liquide-liquide et les règles thermodynamiques qui les gèrent.

Par contre, le troisième chapitre focalise l'effet de sels et le comportement des solutions électrolytiques dans les équilibres « liquide-liquide ». Ainsi que la modélisation de ces mêmes solutions.

Le quatrième chapitre décrit les deux méthodes de modélisation utilisées pour corrélérer tous les résultats obtenus.

Le cinquième chapitre expose toutes les méthodes expérimentales utilisées pour déterminer les données d'équilibre ensuite les corrélations appliquées sur ces dernières.

Le dernier chapitre résume tous les résultats expérimentaux et les résultats de calculs en examinant les modèles de coefficient d'activité et les nouvelles méthodes utilisées ici pour décrire les équilibres entre phases « liquide-liquide », ainsi que leurs discussions.

Le manuscrit se termine enfin par une conclusion générale et des perspectives pour une continuité de travail.

Références Bibliographiques de l'introduction

- [1] J. P. Novak, J. Matous, J. Pick, *Liquid-liquid equilibria, studies in modern thermodynamics*, Elsevier Amsterdam (1987)
- [2] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, Zhang, J. S. Liang, X. C. Wang,. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 2014, 473–474, 619–641.
- [3] I. Ashour, S. I. Abu-Eishah, *J. Chem. Eng. Data.*51 (2006) 859-863.
- [4] J.T. Chen, Y.M. Lin, *Fluid Phase Equilibr. Liquid–liquid equilibria of water + 1-butanol + methylmethacrylate or butylmethacrylate or isobutylmethacrylate at 288.15 K and 318.15 K*, 259 (2007) 189-194.
- [5] N. Voros, P. Proust, A. Fredenslund, *Liquid-liquid phase equilibria of aqueous two-phase systems containing salts and polyethyleneglycol*, *Fluid Phase Equilib.*, 90(1993)333-353.
- [6] T. A. Al-Sahhaf, E. Kapetanovic, *Salt Effects of Lithium Chloride, Sodium Bromide, or Potassium Iodide on Liquid-Liquid Equilibrium in the System Water +1-Butanol*, *J. Chem. Eng. Data*,42(1997) 74-77.
- [7] G.H. van Bochove, G. J. P. Krooshof, Th.W. de Loos, *Modelling of liquid–liquid equilibria of mixed solvent electrolyte systems using the extended electrolyte NRTL*, *Fluid Phase Equilib.*, 171(2000) 45–58.
- [8] Y. Song, C. C. Chen, *Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 7788–7797.
- [9] M. A. Guss, R. P. Danner, and M. Nagvekar, *Thermodynamic Analysis of Vapor-Liquid Equilibria: Recommended models and a Standard Data Base*, design institute for Physical property data. American Institute of Chemical Engineers 1991.
- [10] N. BOURAYOU, *étude expérimentale de l'effet de sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles (Application de l'équation NRTL)*, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2011.
- [11] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems*, *AIChE J.*, 21 (1975) 116–128.
- [12] Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley, New York, 1985.
- [13] L. Jiang, G. Lihong, L. Yan, L. Chang, *Enhancing Elephant Herding Optimization with Novel Individual Updating Strategies for Large-Scale Optimization Problems*, *Mathematics* 2019, 7, 395-429.

Chapitre 1

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Au sommaire de ce chapitre

I. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

- I.1. INTRODUCTION
- I.2. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE
- I.3. PROCESSUS DE L'EXTRACTION
 - I.3.1. Mécanisme de l'extraction liquide-liquide
 - I.3.2. Schéma des procédés d'extraction liquide-liquide (Principedefonctionnement)
 - I.3.3. Interactions dans les liquides
 - I.3.4. Classification des différents systèmes d'extraction
 - I.3.4.1. Distribution par simple partage
 - I.3.4.2. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)
 - I.3.4.3. Distribution impliquant une solvatation en phase organique
 - I.3.4.4. Distribution par formation de paires d'ions
- I.4. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION
 - I.4.1. Propriétés du solvant
 - I.4.2. Le choix du solvant
 - I.4.3. Classificationdessolvants
 - I.4.4. Régénération du solvant
- I.5. APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE
- I.6. LES PARAMETRES CARACTERISANT L'EFFICACITE DE L'EXTRACTION LIQ-LIQ
 - I.6.1. Coefficient de distribution et courbe de partage
 - I.6.2. Sélectivité
 - I.6.3. Facteur de séparation

Références bibliographiques du 1^{er} chapitre

Résumé :

Ce chapitre présente le principe de base et le mécanisme ainsi que quelques généralités sur l'extraction liquide-liquide

I. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1. INTRODUCTION

L'extraction liquide-liquide est l'une des techniques fréquemment utilisée dans différents secteurs industriels tels que pharmaceutiques, alimentaires, chimiques, pétrochimiques etc. [1, 2]. Cette importance est due à sa simplicité et surtout sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés [3,4]. C'est une opération unitaire de génie chimique et elle doit son origine à la chimie analytique dont les méthodes d'identification des espèces en solution sont fondées sur des techniques de séparation. [5]

I.2. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Son principe général repose sur la mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat. [6]

Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre et donc le transfert de masse ne peut être ignoré, notamment les conditions physico-chimiques lui sont favorables, comme le cas pour :

- La volatilité relative des composés est faible (La séparation de constituants à points d'ébullition voisins)
- Les composés sont thermosensibles,
- Les composés cibles sont présents dans la solution en faibles quantités,
- Les composés forment un mélange azéotropique.
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation. [6,7]

I.3. PROCESSUS DE L'EXTRACTION

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- * Une 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. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé rapport (ou coefficient de distribution), donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases [6];
- * 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. [6].

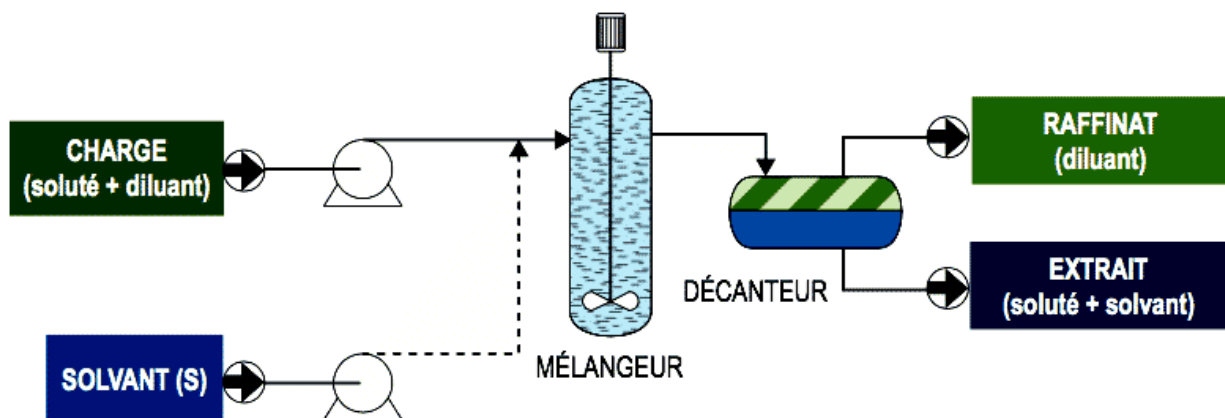


Figure (I-1) : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide (étage théorique)

I.3.1. Mécanisme de l'extraction liquide-liquide

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. Les vitesses d'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.

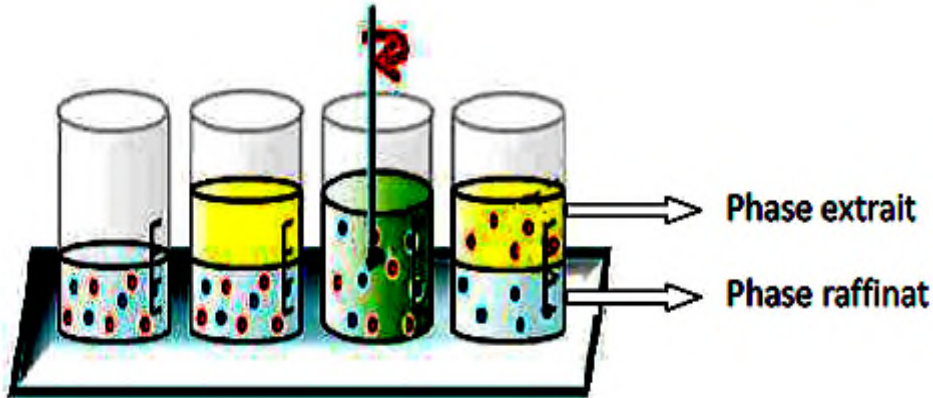


Figure (I-2) : Schéma du processus d'extraction liquide-liquide [7].

L'agitation du milieu a pour effet d'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.

La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées, ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération. [8]

I.3.2. Schéma des procédés d'extraction liquide-liquide (Principe de fonctionnement)

Nous considérons dans ce qui suivra qu'à chaque étage ou plateau d'échange de matière l'équilibre théorique prévu par la thermodynamique est atteint. Les bacs mélangeur-décanteur sont disposés en série ou en parallèle. Les phases non miscibles sont mises en contact avec une circulation à C_0 ou contre-courant. La procédure peut être menée en discontinu (batch) ou en continu. Le schéma de l'extraction à étage unique (figure I-3) comprend :

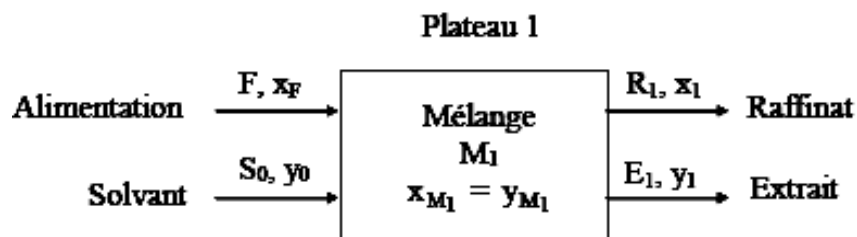


Figure (I-3) : Schéma de l'extraction à étage unique.

- * L'alimentation F (exprimé en masse pour le mode discontinu ou en débit massique pour le mode continu) qui contient le diluant A et le soluté à extraire C de fraction massique x_F .
- * Le solvant S_0 (en masse ou en débit massique) contenant le constituant B , pur de préférence. Si le solvant S est recyclé il peut contenir une teneur résiduelle en C de fraction massique y_0 .
- * L'addition de S_0 et F conduit au mélange M_1 (en masse ou en débit massique) de fraction massique globale en C ($x_{M_1} = y_{M_1}$).
- * La séparation des phases non miscibles du mélange M_1 conduit à l'équilibre au raffinat R_1 (en masse ou en débit massique) et à l'extrait E_1 (en masse ou en débit massique) de fractions massiques respectives x_1 et y_1 . [9]

Lorsque plusieurs étages de séparation sont mis en œuvre les courants et les titres qui circulent sont indicés par le numéro du plateau dont ils sont issus.

✦ *Extraction à étage unique*

Ce mode opératoire est celui pratiqué en discontinu en laboratoire avec les ampoules à décanter. Il peut néanmoins être réalisé en continu. En nous intéressant plus particulièrement à l'évolution de la teneur en soluté C on peut étudier l'extraction sur le diagramme ternaire ou sur la courbe de distribution (figure I-4). [10]

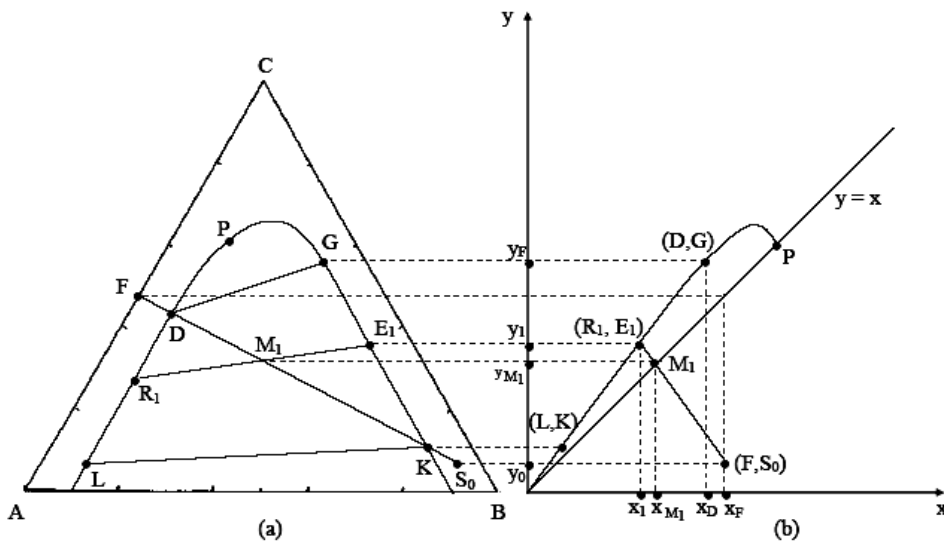


Figure (I-4) : Suivi de l'extraction à étage unique.

✦ **Extraction à étages multiples**

≈ Extraction à courants croisés:

Le transfert du soluté C dans le solvant B peut être amélioré en renouvelant l'opération décrite précédemment. Dans le cas d'un dispositif comprenant trois plateaux on peut opérer en mode discontinu ou continu selon le schéma représenté sur la figure (I-5).

Les masses (en batch) ou les débits massiques (en continu) de solvant S_0 , S_1 et S_2 ne sont pas nécessairement identiques mais les fractions massiques sont toutes égales à y_0 et l'on a la relation:

$$S = S_0 + S_1 + S_2 \tag{I-1}$$

Si les températures des plateaux sont distinctes il est alors indispensable de s'appuyer sur chaque isotherme de distribution ou binodale. [10,11]

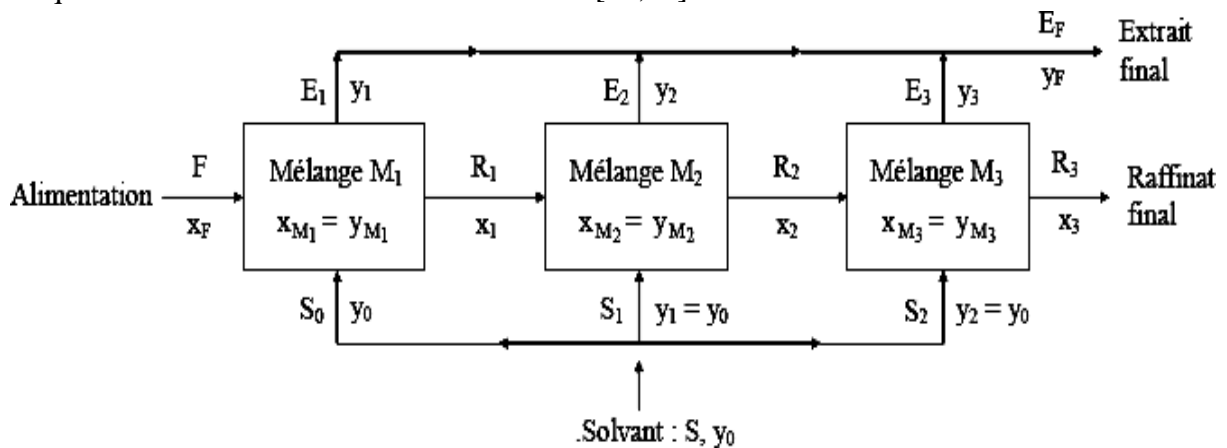


Figure (I-5) : Schéma de l'extraction de trois étages.

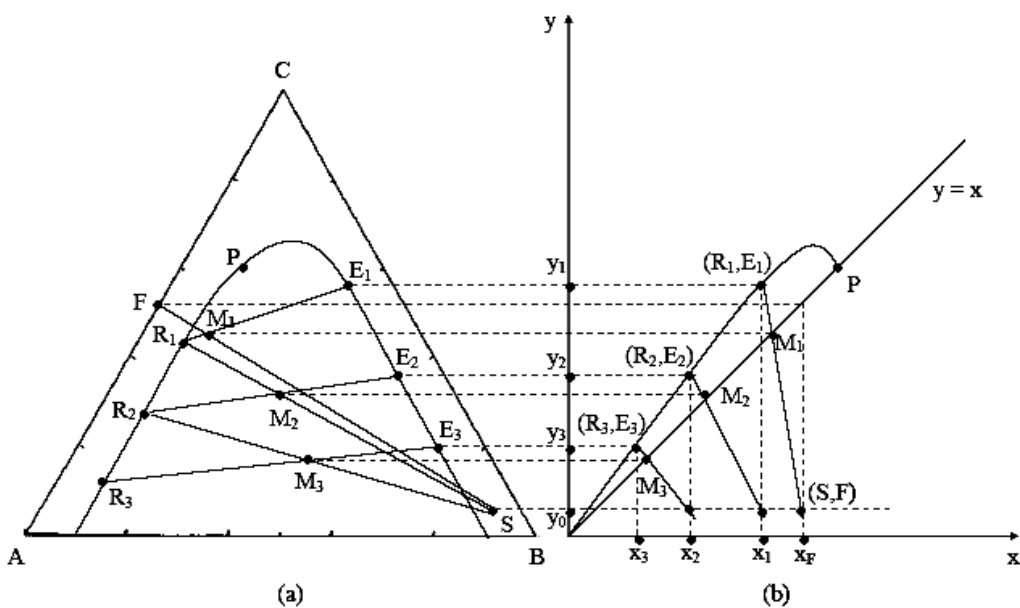


Figure (I-6): Suivi de l'extraction à étages multiples.

~ Extraction à contre-courant:

L'utilisation optimale de la capacité d'extraction du solvant est obtenue par des dispositifs dont la conception met en contact les phases non miscibles qui circulent à contre-courant. Par exemple pour un mélange donné et un débit de solvant fixé, le nombre d'étages nécessaires pour extraire le soluté est alors plus faible que lorsque l'on utilise le mode des courants croisés décrit précédemment.

Le schéma de fonctionnement (figure I-7) montre que les courants du raffinat et de l'extrait s'écoulent d'étage en étage à contre-courant. La colonne d'extraction présentera une extrémité avec une forte concentration en soluté C (x_F et y_1 élevées) et l'autre extrémité à faible concentration (x_n et y_0 faibles).

Pour chaque plateau (i) il faut distinguer les phases à l'équilibre (de même indice E_i et R_i) qui quittent le plateau (i), et celles qui se croisent (avec un indice d'écart E_{i+1} et R_i) avant ou après le plateau (i). [10,11]

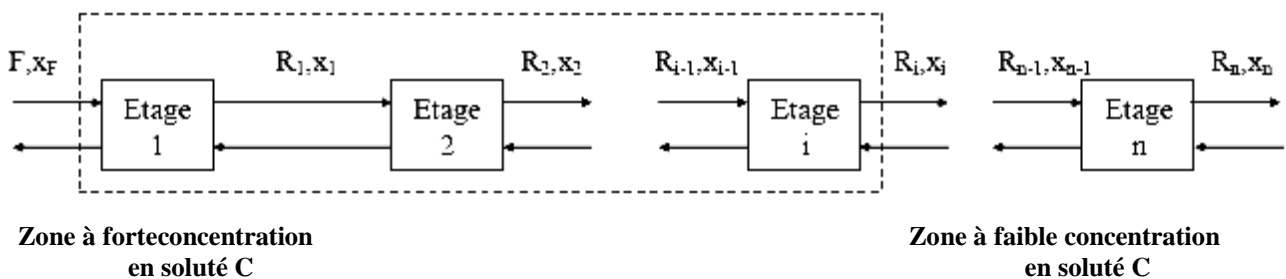


Figure (I-7) : Schéma de principe de l'extraction continue à contre-courant.

I.3.3. Interactions dans les liquides

Les propriétés thermodynamiques d'un mélange dépendent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre toutes les molécules du mélange. Pour construire un modèle, il est nécessaire de comprendre la nature de ces forces. Les forces intermoléculaires peuvent être classées en cinq groupes [12] :

1. Les forces électrostatiques entre deux ions et entre un ion et un dipôle,
2. Les forces d'orientation ou forces de Keesom entre les dipôles (quadrupôle) permanents,
3. Les forces "d'induction" entre un dipôle permanent et un dipôle induit,
4. Les forces de dispersion ou forces de London entre un dipôle induit et un autre dipôle induit,

Les forces de *van der Waals* regroupent les forces entre dipôles permanents, entre dipôle permanent et dipôle induit et entre dipôles induits.

5. Les forces spécifiques chimiques qui peuvent conduire à la formation de complexes, à la formation de liaisons chimiques faibles (liaison donneur-accepteur et liaison hydrogène).

I.3.4. Classification des différents systèmes d'extraction

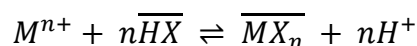
Plusieurs classifications des systèmes d'extraction existent dans la littérature. Mais celle-ci est fondée sur le type de mécanisme mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques. Quatre systèmes d'extraction sont recensés à savoir : [13, 14]

I.3.4.1. Distribution par simple partage

Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuse et organique. Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

I.3.4.2. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique Mn^{n+} par un extractant chélatant HX situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Il est possible de schématiser ce processus à travers une seule équation-bilan si l'on considère que les espèces majoritaires sont M^{n+} , H^+ en phase aqueuse et HX , MX_n en phase organique. On a alors :



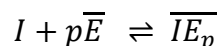
L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction. Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait : une, liée à un échange cationique et une autre, qui peut varier selon la catégorie d'extractant. Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique.

I.3.4.3. Distribution impliquant une solvation en phase organique

La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident.

En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de la solvation. Cependant, un grand nombre d'espèces peuvent être stabilisées en phase organique par solvation.

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel que : *O*, *N*, *S* ou *P* etc. A titre d'exemple, on peut citer les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore. Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour que la molécule agisse comme un extractant solvatant ; en effet, encore faut-il qu'elle soit beaucoup plus soluble en phase organique. La plupart des extractants ont une petite partie hydrophile (la partie donneuse d'électrons) et une partie hydrophobe beaucoup plus importante, permettant la solubilisation dans le diluant. L'extraction par solvation pour une espèce *I* peut se résumer ainsi :



Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée.

I.3.4.4. Distribution par formation de paires d'ions

L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit d'une extraction d'ions associés.

I.4. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION

I.4.1. Propriétés du solvant

1. La séparation des phases par décantation est plus rapide et meilleure lorsque la différence de densité des deux phases est grande.

2. le solvant doit être chimiquement stable et inerte vis-à-vis des autres composants et des parois des installations.
3. la viscosité, la tension de vapeur et température d'ébullition doivent être faibles pour rendre plus aisé sa manipulation et son stockage.
4. Le solvant doit être de préférence non toxique, non inflammable et bon marché. [15]

I.4.2. Le choix du solvant

Dans un avant-projet d'extraction, le choix du solvant est une donnée essentielle qui doit tenir compte de nombreux facteurs parfois difficilement compatibles. Les critères de ce choix font appel à des considérations techniques (sélectivité, propriétés physiques,....) et surtout à des considérations économiques ou pratiques (facilité de purification, coût, toxicité, caractère corrosif, ...). [16]

Le solvant est le milieu dans lequel s'effectue la réaction, mais il n'intervient pas dans celle-ci. Il a la capacité de dissoudre d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans se modifier lui-même. Chaque solvant a des caractéristiques différentes qui sont les conséquences de sa structure moléculaire. Un solvant se caractérise par : [17]

- ✦ **sa miscibilité à l'eau** : Un solvant est dit non miscible à l'eau lorsque, quand il est ajouté à celui-ci, il se crée deux phases distinctes.
- ✦ **sa constante d'acidité** : (l'aptitude à créer des liaisons hydrogène) : Un solvant est dit protique lorsque celui-ci est capable d'engendrer une liaison hydrogène avec les molécules qui l'entourent.
- ✦ **sa constante diélectrique** : (le caractère dissociant du solvant) : Plus la constante diélectrique est élevée, plus le solvant favorise la séparation des atomes, voire empêche les molécules de réagir. Un solvant possède un fort pouvoir dissociant lorsque sa permittivité $\epsilon > 40$. Un solvant est non dissociant lorsque $\epsilon < 20$. En extraction liquide-liquide, les solvants organiques sont des solvants très peu dissociants.
- ✦ **son moment dipolaire ou son caractère polaire** : Un solvant sera d'autant plus polaire que son moment dipolaire sera élevé. Un solvant polaire solubilisera des substances polaires alors qu'un solvant apolaire dissoudra des molécules apolaires. En pratique, plus le solvant est polaire, plus il est sélectif.
- ✦ **sa densité et sa volatilité** : Lorsque l'on procède à un ELL, il est nécessaire de connaître ce paramètre pour localiser la phase organique par rapport à la phase aqueuse. Par ailleurs, pour l'ELL, un solvant doit être volatile, pour qu'il puisse s'évaporer facilement.

- ✦ **sa toxicité** : Tout solvant possède des caractéristiques propres de danger qui sont la toxicité, l'inflammabilité et l'écotoxicité, le risque d'incendie ou d'explosion et la réactivité.

Tous les solvants organiques ont été reconnus comme susceptibles de provoquer des maladies professionnelles et apparaissent au tableau des maladies professionnelles du régime général. [18]

La sélection d'un solvant d'extraction repose sur plusieurs critères :

- ✦ Des propriétés physico-chimiques (viscosité, tension superficielle, température d'ébullition) importantes pour le dimensionnement du procédé.
- ✦ L'efficacité du solvant pour l'extraction des molécules cibles.
- ✦ La dangerosité afin de réduire autant que possible l'impact du procédé sur l'environnement et sur la santé humaine.
- ✦ Les aspects économiques.

I.4.3. Classification des solvants

Les solvants peuvent être classés selon leurs similitudes de groupement chimiques [17] : hydrocarbures aromatiques, alcools, esters, cétones, éthers. . . Mais la classification selon les propriétés chimiques semble la plus intéressante concernant l'*ELL*.

♣ *Solvants portiques et polaires:*

Ces solvants peuvent former des liaisons *H*, possèdent un fort moment dipolaire (μ élevé) et un fort pouvoir ionisant. Ils sont souvent miscibles à l'eau.

♣ *Solvants aprotiques et dipolaires:*

Ce sont des solvants miscibles à l'eau le plus souvent, qui ne donnent et n'acceptent pas de liaisons *H*, et qui ont un fort pouvoir ionisant et un caractère dissociant.

♣ *Solvants aprotiques et apolaires:*

Ces derniers ne forment pas de liaison *H*, présentent un moment dipolaire très faible et sont souvent non miscibles, toluène ou tétrachlorure de carbone.

♣ *Solvants aprotiques et peu polaires:*

Ce sont des solvants intermédiaires. Ils possèdent un moment dipolaire faible et ne peuvent pas former de liaisons *H*. [19]

I.4.4. Régénération du solvant

La régénération du solvant est généralement obtenue par distillation. Dans ce cas il faut que l'un des constituants (le solvant ou le soluté dans l'extrait) soit beaucoup plus volatil de manière à réduire les coûts énergétiques de la séparation. Ainsi si le solvant est le constituant le plus volatil, il faut que sa chaleur latente de vaporisation soit faible. [16]

I.5. APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation et de purification efficace et économique. Elle est d'abord développée dans l'hydrométallurgie pour la récupération des métaux dans des solutions aqueuses puis a été généralisée. Elle offre une alternative pour la récupération et l'élimination des différents ions métalliques contenus dans les effluents industriels :

- ♦ La séparation de composés ayant des températures d'ébullition voisines.
- ♦ La séparation d'azéotropes.
- ♦ La séparation de produits thermosensibles.
- ♦ La concentration ou la purification de solutions diluées.

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

1. Industrie pétrochimique : production des composés aromatiques, séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatique, purification de pétrole, raffinage des huiles de graissage et procédé d'alkylation.
2. Industrie chimique : synthèse des (polymères, fibres, pesticides et herbicides), concentration et purification des solutions diluées. Récupération des esters en utilisant l'alcool d'estérification comme agent d'extraction.
3. Industries pharmaceutique et biotechnologique : séparation des composés thermosensibles ou instables telle la pénicilline, récupérer des antibiotiques et vitamines dans des procédés de fermentation. purification des produits génétiques.
4. Industrie nucléaire : traitement des déchets, obtention des produits de haute pureté, purification de l'uranium, retraitement des combustibles usés.
5. Industries alimentaires : extraction des lipides, de la caféine, des arômes.
6. Industrie métallurgique : récupération et purification des métaux.
7. Industrie environnementale : traitement des eaux polluées, Recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface.

[20, 21]

I.6. LES PARAMETRES CARACTERISANT L'EFFICACITE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.6.1. Coefficient de distribution et courbe 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 soluté respectivement) est défini par :

$$D_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}} \quad (I-2)$$

Où :

$x_{13}, x_{23}, x_{11}, x_{21}$ sont les fractions massiques diluant/soluté dans les phases extrait et raffinat respectivement qui sont déterminés à partir de l'analyse des phases. [22, 23]

On peut déterminer le coefficient de distribution expérimentalement pour chaque équilibre. La courbe $y = (x)$ 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-8.

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. [24]

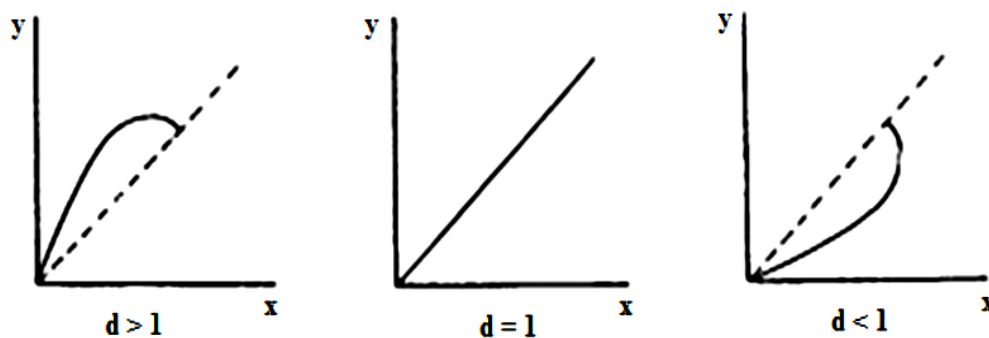


Figure (I-8) : Courbes de partage ou de distribution.

I.6.2. Sélectivité

La courbe de sélectivité représente en soluté dans l'extrait en fonction de celle du raffinat mais après élimination du solvant. Elle est obtenue de la même façon que la courbe de distribution remplaçant les conditions y_A et x_A par les concentrations des phases sans solvant Y_A et X_A tel que:[9]

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

Le degré de sélectivité d'un solvant est défini par :

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \quad (I-3)$$

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. [25]

I.6.3. Facteur de séparation

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

$$\beta = \frac{D_2}{D_1} = \frac{x_{23}/x_{21}}{x_{13}/x_{11}} \quad (I-4)$$

Les deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants. [26, 27]

Références bibliographiques du 1^{er} chapitre

- [1] H. W. Brandt, K.H. Reissinger and J. Schröter, Chem. Eng. Tech. 1978, 50, 345.
- [2] T. C. Lo, M. H. I. Baird and C. Hanson, Eds., Handbook of Solvent Extraction. J. Wiley & Sons, New York 1983.
- [3] J. C. Godfrey and M. J. Slater, Eds., Liquid-Liquid Extraction Equipment. J. Wiley & Sons, Chichester 1994.
- [4] A. Robins and R. W. Cusack, Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment. Perry's Chemical Engineers' Handbook. R. H. Perry and D. W. Green, Eds. New York, McGraw Hill 1997, 15/1.
- [5] J. L. Humphrey. George E. Keller II. Industries techniques : Procédés de séparation technique, selection, dimensionnement, DUNOD, Paris, 2001.
- [6] G. Cote, Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, Présentation générale, J 2760, 1998.
- [7] http://www.icsm.fr/index.php?pagendx=app_140&p=2945. Dernier Accès: 25/12/2020.
- [8] J.M. Coulson and J.F. Richardson, Chemical Engineering Vol.2, 3rd Edition, 585-602 Pergamon Press Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt, 1977.
- [9] E. Koller, “ Aide-mémoire : Génie chimique ”, 3^e édition, DUNOD, Paris, p. 202, 2009.
- [10] J. P. Wauquier, “ Le raffinage de pétrole : procédés de séparation ”, tome 2, Ed. Technip, p.65-67, 1998.
- [11] P. Wuithier. Raffinage et Génie Chimique .Tome 1. Deuxième Edition Technique.1972.Paris. France.
- [12] B. 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.
- [13] Y. Marcus, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, 1969.
- [14] A. Buch, Étude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel(II) par la 2-éthylhexanal oxime et un mélange de 2-éthylhexanal oxime et d'acide di-2 (ethylhexyl) phosphorique, thèse doctorat, université de paris 6, 2001
- [15] J.L. Humphrey G.E. Keller II, Procédés de séparation technique, selection, dimensionnement, DUNOD, Paris, 2001.
- [16] E. Abe, S.G. Delye, J.C. Alvarez : Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés. Ann Toxicol Anal. 2010; 22(2): 51-59
- [17] INRS. Les solvants organiques, Fiches solvants: Institut national de recherches et sécurité. In: 4220 E (ed.) 2009.
- [18] UCANSS. Tableau n° 84 des maladies professionnelles. Journal officiel. 2007.
- [19] L. Snyder, Classification of the solvent properties of common liquids. J chromatogr sci. 1978; 16: 223–234.
- [20] M. MAES, « Les résidus industriels, traitement, valorisation, législation », Tome II, 23, Ed. Technique et Documentation, 1977.

- [21] S. Jordan, B. Moshiri, R. Durand, Automation of Liquid-liquid extraction using phase boundary detection. *JALA*: 7(1):74–77, 2002.
- [22] M. Mohsen-Nia, H. Modarress, FS. M. Doulabi, Quaternary liquid-liquid equilibria for systems of {(water+methanol or ethanol) + m-xylene+n-dodecane}. *Fluid Phase Equilibria*, 239:1–7, 2006.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] A. Bouraqadi Idrissi, Extraction par solvant : Étude et modélisation du Système Tributylphosphate-Acides Monocarboxyliques. Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [26] J.P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib et M. Stambouli, "Techniques de l'ingénieur", Génie des Procédés, J1073.
- [27] 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.

Chapitre II

ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

Au sommaire de ce chapitre

II. ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

II.1. INTRODUCTION

II.2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

II.2.1. Notions de phase

II.2.2. Les grandeurs extensives et intensives

II.2.3. Les propriétés partielles

II.2.4. Interactions dans les liquides

II.2.5. Potentiel chimique et l'enthalpie libre

II.2.6. Condition d'équilibre liquide-liquide

II.2.7. Activité chimique et coefficient d'activité

II.3. ÉQUILIBRE DE PHASES LIQUIDES

II.3.1. Condition d'équilibre liquide-liquide

II.3.2. La séparation de phases

II.3.3. Equilibre liquide -liquide pour les systèmes électrolytes

II.4. LES MODELES DE COEFFICIENT D'ACTIVITE

II.4.1. Modèle *NRTL* pour les solutions non électrolytiques

II.4.2. Modèle *UNIQUAC* pour les solutions non électrolytiques

II.4.3. Extension de modèle *UNIQUAC* pour les systèmes électrolytes

Références bibliographiques du 2^{er} chapitre

Résumé :

Ce chapitre présente les éléments thermodynamiques de base sur lesquels sont fondés la majorité des modèles concernant l'équilibre liquide-liquide.

II. ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

II.1. INTRODUCTION

Les mélanges des liquides sont utilisés dans un grand nombre de procédés industriels : industrie des polymères, industries pétrolière et pharmaceutique. L'étude de leurs interactions moléculaires est d'une importance fondamentale pour la compréhension et la prévision de leurs propriétés physico-chimiques. [1]

Les propriétés thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges, en particulier les équilibres de phases, sont nécessaires dans des intervalles de température et de pression les plus larges possibles pour la synthèse et l'optimisation des procédés et des matériaux dans l'industrie chimique. Même si les données expérimentales sont toujours préférables, il n'est pas concevable d'acquérir l'ensemble des données nécessaires à la recherche des conditions opératoires optimales des procédés. Bien souvent, les données expérimentales sont manquantes ou bien imprécises dans des conditions particulières, telles que les mélanges avec des traces d'impuretés. Dans tous les cas, l'information reste cruciale et cela conduit naturellement à l'utilisation des modèles thermodynamiques les plus précis possible. [2]

Pour établir des bases du traitement général des équilibres, il est nécessaire d'utiliser deux propriétés thermodynamiques liées à l'énergie de *Gibbs*, le coefficient de fugacité et le coefficient d'activité. Leurs définitions dépendent de l'évolution de la notion de fugacité ce qui représente une alternative au potentiel chimique comme un critère d'équilibres entre phases. Pour réaliser ce traitement la notion de propriété partielle a été introduite. [3]

II.2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

II.2.1. Notions de phase

Une phase est un ensemble de particules de matière à limites bien définies qui possède :

- Une composition chimique homogène et des propriétés chimiques propres (réactivité, acidité...) la rendant identifiable par analyse chimique ;
- Une structure homogène à l'échelle atomique (gaz ou liquide ou solide, structure cristalline donnée...);

- Des propriétés physiques homogènes (couleur, dureté, masse volumique...) qui la rendent identifiable et séparable du milieu qui l'entoure. [4]

La phase est présentée dans un diagramme selon une expression utilisée en thermodynamique, elle indique une représentation graphique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés. Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur avec pour variables la température et la pression ; les autres variables souvent utilisées sont : l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange. [5]

II.2.2. Les grandeurs extensives et intensives

Si on jette la moitié d'un système macroscopique à pression et température fixées (par exemple, on vide une bouteille d'eau), sa masse est divisée par deux, ainsi que son volume, son énergie interne, son entropie... etc : ces quantités sont dites extensives. À l'opposé, la température et la pression ne varient pas ; ce sont des grandeurs qui ne dépendent pas de la quantité macroscopique de matière considérée, ce sont des quantités dites intensives. Un système est dit homogène si les grandeurs intensives qui lui sont relatives ont la même valeur en tout point du système. On appelle alors une phase toute les fractions homogènes d'un système. [6]

De même, un système est en équilibre thermodynamique lorsque tous ses paramètres d'état sont constants (uniformes et invariables dans le temps), ce qui suppose que le système est en équilibre mécanique (pression constante), thermique (température constante) et osmotique (potentiel chimique constant). [7]

Dans le cas des machines thermodynamiques (TD), il y a production de travail par conversion de chaleur en travail par exemple les moteurs thermiques, les centrales nucléaires...etc.). Par contre, dans les machines dynamo-thermiques (DT), il y a transfert de chaleur d'une source froide à une source chaude grâce à un apport de travail (les machines frigorifiques et pompes à chaleur...etc.).

L'équation d'état c'est la relation de dépendance entre les paramètres d'état P , T et V , définie par $f(P, V, T) = 0$. Par exemple : $PV = nRT$ est l'équation d'état caractérisant les états d'équilibres de n moles de gaz parfait. [7]

II.2.3. Les propriétés partielles

Soit M une propriété thermodynamique intensive d'une solution. Lorsque cette propriété est multipliée par le nombre de moles, n , elle devient une propriété extensive et peut être exprimée en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes, y compris la température, la pression et le nombre de moles de chaque constituant du mélange $n_M = M(T, p, n_1, n_2, \dots)$. La définition d'une propriété molaire partielle permet le calcul des propriétés partielles à partir des données des propriétés d'une solution, ou l'inverse, c'est à dire qu'il est possible de calculer les propriétés d'une solution par la connaissance des propriétés partielles [4,8].

II.2.4. Interactions dans les liquides

Les propriétés thermodynamiques d'un mélange dépendent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre toutes les molécules du mélange. Pour construire un modèle, il est nécessaire de comprendre la nature de ces forces. Les forces intermoléculaires peuvent être classées en cinq groupes [9] :

1. Les forces électrostatiques entre deux ions et entre un ion et un dipôle,
2. Les forces d'orientation ou forces de Keesom entre les dipôles (quadripôle) permanents,
3. Les forces "d'induction" entre un dipôle permanent et un dipôle induit,
4. Les forces de dispersion ou forces de London entre un dipôle induit et un autre dipôle Induit.

II.2.5. 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. [9]

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

Définie par :

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

Où

H : enthalpie du système.

S : entropie du système.

T : température du système.

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

On peut écrire :

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

Par comparaison on retrouve :

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

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

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

Cette dernière expression est nommée le potentiel chimique μ 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 .

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

En dérivant cette expression on trouve :

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

L'identification avec l'expression de la différentielle de G (eq II-3) donne :

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

Pour une température et pression constante, cette relation devient :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II-11})$$

C'est la relation de *Gibbs Duhem*.

II.2.6. 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 [10]. Une conséquence de cette condition est :

$$dG_{T, P} = 0 \quad (\text{II-12})$$

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 :

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

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

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

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

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

Ou encore :

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

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

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

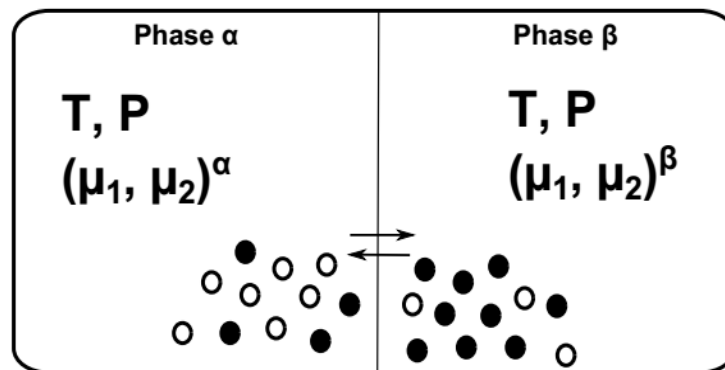


Figure (II-1) : Schéma représentatif de l'équilibre de phase [11].

II.2.7. 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 : [10]

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

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, 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 :

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

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

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (\text{II-21})$$

Où :

a_i : est l'activité globale de i .

c_i : est la fraction molaire du constituant i .

γ_i : est le coefficient d'activité du constituant i .

II.3. EQUILIBRE DE PHASES LIQUIDES

Les procédés d'extraction industriels exigent la connaissance et la maîtrise du calcul des équilibres de phases qui mettent en jeu un contact entre deux ou plusieurs phases dans lesquelles un transfert de matière a lieu, jusqu'à ce qu'il y'ait égalité des potentiels chimiques des espèces présentes dans la solution pour atteindre l'état d'équilibre. L'état d'équilibre est caractérisé donc par une pression, température et composition uniformes dans chaque phase du système. [12]

II.3.1. Condition d'équilibre liquide-liquide

La variation de l'énergie libre du mélange en fonction de la composition donne une interprétation de l'équilibre de phases liquide-liquide et par conséquent, le calcul se fait selon le critère d'isoactivité [13]. 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, (figures II-1 & II-2). Le critère de l'équilibre nécessaire et suffisant est que l'énergie libre de mélange G^m pour le système soit minimale.

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 : [12, 14].

$$d(nG)^I = (nV)^I dP - (nS)^I dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^I dn_i^I \quad (\text{II-22})$$

$$d(nG)^{II} = (nV)^{II} dP - (nS)^{II} dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad (\text{II-23})$$

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

$$d(nG) = d(nG)^I = d(nG)^{II} \quad (\text{II-24})$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad (\text{II-25})$$

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

$$d(nG)_{P,T} = 0 \quad (\text{II-26})$$

A l'équilibre T et P sont uniformes à travers tout le système et donc l'équation (II.26) devient :

$$\sum_{i=1}^N \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0 \quad (\text{II-27})$$

D'après un bilan de matière :

$$dn_i^I = dn_i^{II} \quad (\text{II-28})$$

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dn_i^I = 0 \quad (\text{II-29})$$

Et finalement la condition d'équilibre suivante est obtenue :

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (\text{II-30})$$

Pour $i = (n_1, n_2, n_3, \dots, Nc)$

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 :

$$a_i^{(I)} = a_i^{(II)} \quad (\text{II-31})$$

Dans le cas d'équilibres des phases, le potentiel chimique peut être défini comme étant force matrice, lors du transfert de masse, il entraîne un équilibre des phases. Le système d'équations (II-30) 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 (II-31) prennent les formes suivantes :

$$\begin{cases} (\gamma_1 x_1)^I = (\gamma_1 x_1)^{II} \\ (\gamma_2 x_2)^I = (\gamma_2 x_2)^{II} \\ (\gamma_3 x_3)^I = (\gamma_3 x_3)^{II} \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

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

$$\begin{cases} x_1^I + x_2^I + x_3^I - 1 = 0 \\ x_1^{II} + x_2^{II} + x_3^{II} - 1 = 0 \end{cases} \quad (\text{II-33})$$

Le système d'équations (II-32 & II-33) 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*.

II.3.2. La séparation de phases

L'énergie libre de *Gibbs* [15] 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:

$$G^m = \sum_i^{N_c} R.T. x_i \cdot \ln a_i \quad (\text{II-34})$$

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

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

$$G^m = \sum_i^{N_c} R.T. x_i \cdot \ln x_i + \sum_i^{N_c} R.T. x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (\text{II-35})$$

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

$$G^m = G^{id} + G^E \quad (\text{II-36})$$

Avec :

$$G^{id} = \sum_i^{N_c} R.T. x_i \cdot \ln x_i \quad (\text{II-37})$$

$$G^E = \sum_i^{N_c} R.T. x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (\text{II-38})$$

La représentation de l'énergie libre de mélange G^m en fonction de la composition pour un système qui a un comportement idéal revient à représenter la partie idéale de G^m qui est G^{id} , du fait que la partie d'excès représentant l'écart par rapport à l'idéalité G^E , est nul, comme montré sur la figure (II-2) :

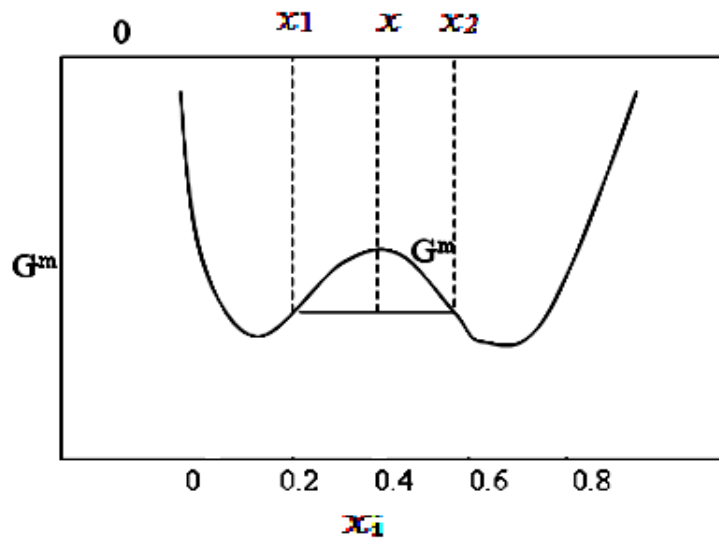


Figure (II-2) : Représentation de G^m pour un mélange idéal

Pour un domaine de variation de x entre x_1 et x_2 , on remarque que la courbe située dans ce domaine représente la dérivée seconde de l'énergie libre ($G^{m''}$) de mélange par rapport à x , si $G^{m''} > G^m$ et l'énergie minimale correspond à l'état de mélange à une seule phase, donc la séparation de phase n'est pas possible; Pour les systèmes possédant un comportement non idéal 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 II-3)

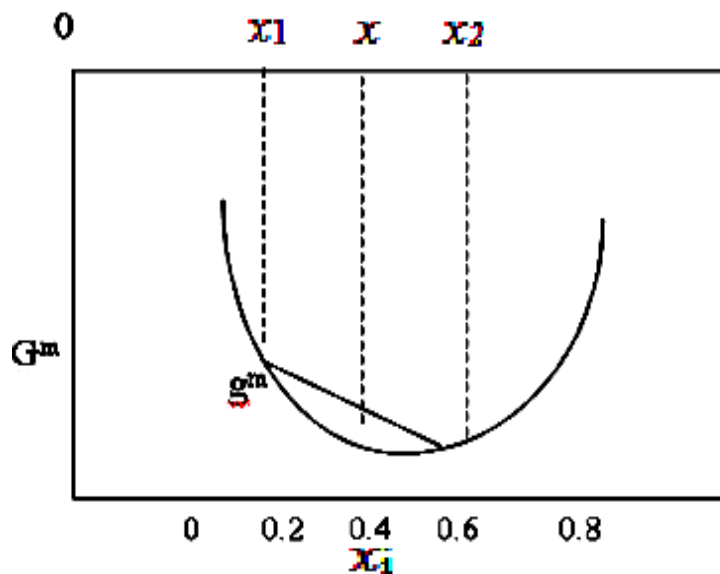


Figure (II-3) : Représentation de G^m pour un mélange non idéal

La courbe montre une partie convexe dans le domaine x_1 et x_2 , où $G^{min} < G^m$, 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.3.3. Equilibre liquide-liquide pour les systèmes électrolytes

Le potentiel chimique pour un solvant est exprimé par la relation classique suivante : [16]

$$\mu_{solvant} = G_{solvant}^0 + RT \ln x_{solvant} \gamma_{solvant} \quad (\text{II-39})$$

Avec :

$G_{solvant}^0$: la fonction standard de Gibbs du liquide pur à la température T et la pression P du système.

$\gamma_{solvant}$: le coefficient d'activité selon la convention symétrique.

$$\gamma_{solvant} \rightarrow 1 \quad \text{quand} \quad x_{solvant} \rightarrow 1$$

La condition d'équilibre est exprimée par la relation habituelle des égalités des activités des constituants dans chaque phase présente dans le système et pour le cas à deux phases en équilibre on peut écrire :

$$(x_{solvant} \gamma_{solvant})^I = (x_{solvant} \gamma_{solvant})^{II} \quad (\text{II-40})$$

Où : I et II dénotent les deux phases, respectivement.

Cette relation est toujours valable dans les cas où il n'y a pas d'espèces ioniques, parce que les potentiels standards dans chaque phase sont indépendants de la composition. Pour une espèce ionique, le potentiel chimique s'exprime comme suit :

$$\mu_{ion}^I = G_{ion j}^* + RT \ln(x_{ion} \gamma_{ion}^*)^I \quad (\text{II-41})$$

$$\mu_{ion}^{II} = G_{ion}^{* II} + RT \ln(x_{ion} \gamma_{ion}^*)^{II} \quad (\text{II-42})$$

Avec :

G_{ion}^* : la fonction standard de Gibbs de l'ion j pour le même système.

$\gamma_{solvant}^*$: le coefficient d'activité selon la convention non- symétrique :

$$\gamma_{ion}^* \rightarrow 1 \quad \text{quand} \quad \sum_j x_{ion} \rightarrow 1$$

En appliquant la condition d'équilibre $\mu_{ion}^I = \mu_{ion}^{II}$, l'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase s'écrira :

$$G_{ion}^*{}^I + RT \ln(x_{ion} \gamma_{ion}^*)^I = G_{ion}^*{}^{II} + RT \ln(x_{ion} \gamma_{ion}^*)^{II} \quad (II-43)$$

$$(x_{ion} \gamma_{ion}^*)^I \exp\left(\frac{G_{ion}^*{}^I - G_{ion}^*{}^{II}}{RT}\right) = (x_{ion} \gamma_{ion}^*)^{II} \quad (II-44)$$

La fonction de Gibbs G_{ion}^* varie avec la composition du solvant et $G_{ion}^*{}^I$ dans la première phase n'est pas égale à celle dans la deuxième phase ($G_{ion}^*{}^I \neq G_{ion}^*{}^{II}$). Donc la variation de G_{ion}^* en fonction de la concentration du solvant doit être connue pour pouvoir calculer la distribution de l'ion j entre les deux phases. Ceci est la différence fondamentale entre les cas sans électrolytes et avec électrolytes.

Si les espèces ioniques ont tendance à rester dans la phase aqueuse et leur migration vers la phase organique n'est pas très importante. Par conséquent et comme suggéré dans [17], on peut supposer l'énergie libre de Gibbs exprimée en fonction des fractions molaires, comme indépendante de la composition de la phase solvant. Ceci a l'avantage de rendre le processus de calcul de l'équilibre de phases plus maîtrisable mathématiquement, vu que le terme exponentiel de l'équation (II-45), peut être négligé pour aboutir au critère classique suivant :

$$(x_{ion} \gamma_{ion}^*)^I = (x_{ion} \gamma_{ion}^*)^{II} \quad (II-45)$$

Une autre restriction doit être prise en considération dans le cas des systèmes électrolytes par rapport à ceux non électrolytes: c'est la condition d'électroneutralité qui doit être satisfaite dans chaque phase et qui peut être exprimée comme suit :

$$\sum_j^{N_{ion}} x_j^I Z_j = \sum_j^{N_{ion}} x_j^{II} Z_j \quad (II-46)$$

Avec :

Z_j : le nombre de charge de l'ion j .

Mais dans ce cas, elle est implicitement remplie puisque les espèces ioniques restent pratiquement dans la phase aqueuse et il n'y a pas d'autres réactions créant de nouvelles espèces ioniques.

Donc d'après ce qui a été décrit ci-dessus, on peut constater la nécessité d'avoir des modèles pour le calcul des coefficients d'activité pour les systèmes électrolytes.

II.4. LES MODELES DE COEFFICIENT D'ACTIVITE

Le calcul des équilibres liquide-liquide est basé sur l'estimation des coefficients d'activité. Pour prédire ou corrélérer ces derniers, on fera appel aux modèles (*NRTL*, *UNIQUAC*, *UNIFAC*...), et, en principe, ces modèles devraient permettre le calcul des équilibres biphasiques

ou triphasiques avec les mêmes jeux de paramètres [18, 19]. Les modèles de *Van Laar* et de *Margules* dont l'équation de l'enthalpie libre d'excès est exprimée à l'aide de deux paramètres qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir des données expérimentales (plus précisément à dilution infinie). Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires [18, 20].

La description rigoureuse des équilibres liquide-liquide pour les mélanges liquides passe par la détermination des coefficients d'activité des espèces en solution, ces coefficients sont généralement déterminés par des modèles thermodynamiques qui sont élaborés afin de tenir compte des non idéalités de ces mélanges par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ_i .

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

$$G(T, P, x) = G^{id}(T, P, x) + R.T \sum_{i=1}^{N_C} x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (\text{II-47})$$

Où la quantité :

$$G^{ex}(T, P, x) = R.T \sum_{i=1}^{N_C} x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (\text{II-48})$$

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 le modèles *NRTL* et *UNIQUAC*. [21]

II.4.1. Modèle *NRTL* pour les solutions non électrolytiques

L'équation *NRTL* (*Non-Random Two-Liquids*) [22], assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Elle tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires [23], on introduit des fractions molaires locales. Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants. [24]

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

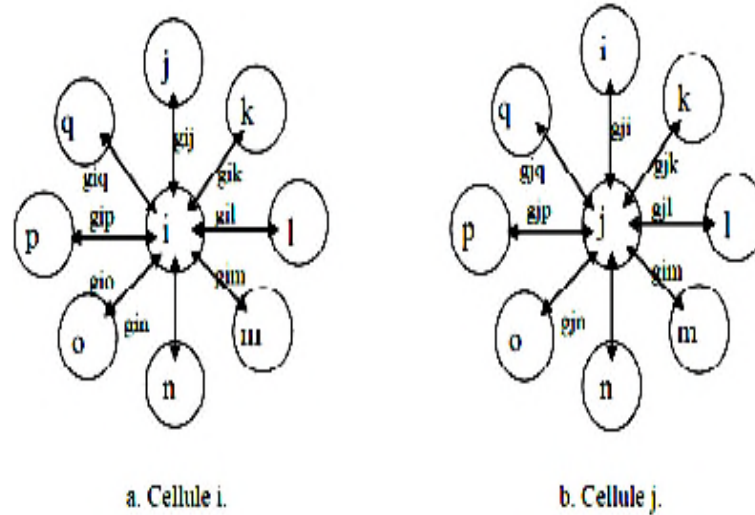


Figure (II-4) : Cellule élémentaire d'un mélange à « n » constituants. [25]

Pour prendre en considération le caractère non aléatoire de la répartition des molécules $1, 2, \dots, j, \dots, k, \dots, n$ 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 :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{g_{ji}}{RT}\right)}{x_i \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{g_{ii}}{RT}\right)} \quad (\text{II-49})$$

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

α_{ji} caractérise la répartition non aléatoire des molécules j autour de la molécule centrale i .

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

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

Donc on peut écrire :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right) \quad (\text{II-50})$$

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

$$x_{ji} = \frac{x_j \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \cdot \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{C_{ki}}{RT}\right)} \quad (\text{II-51})$$

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

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

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

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} \cdot g_{ji} \quad (\text{II-52})$$

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

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

$$g^E = \sum x_i \cdot (g^{(i)} - g_{pur}^{(i)}) \quad (\text{II-53})$$

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

$$g^E = RT \cdot \sum x_i \cdot \frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (\text{II-54})$$

D'où :

$$G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right) \text{ et } \tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (\text{II-55})$$

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

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

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

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

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

$$\ln \gamma = \frac{\sum \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (\text{II-56})$$

La sommation dans l'équation (II.56) porte sur tous les constituants présents dans la solution. Les paramètres $(g_{ji} - g_{ii})$ et α_{ji} peuvent être obtenus à partir des données binaires des équilibres liquide-liquide ou liquide-vapeur.

L'équation *NRTL* a l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donnée) 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. [26]

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

- ✓ La flexibilité fournie par ses six paramètres permet de représenter toutes sortes de formes des coefficients d'activité en fonction de la composition d'un mélange binaire.
- ✓ Elle permet de représenter les équilibres liquide-liquide avec une bonne précision dans la majorité des cas.
- ✓ Elle ne contient que des paramètres binaires et la validité du modèle qui a servi à l'établir et confirmée par la possibilité de prédire les équilibres liquide-vapeur des mélanges ternaires et supérieurs à partir de données binaires et les équilibres liquide-liquide à plus de trois constituants à partir des ternaires.
- ✓ Elle permet de représenter les enthalpies de mélange.
- ✓ Son application a été étendue aux systèmes électrolytes avec un certain succès. [16, 27]

II.4.2. Modèle *UNIQUAC* pour les solutions non électrolytiques

Le modèle *UNIQUAC* (*UNI*versal *QU*asi *C*hemical *t*heory) 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* [28] en 1975, et repris en 1978 par *Maurer* et *Prausnitz* [29].

Le modèle *UNIQUAC* 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. [30]

Les équations du modèle sont (*Prausnitz & coll., 1998*) : [19]

$$\frac{g^E}{R.T} = \frac{g_{Co}^E}{R.T} + \frac{g_{Re}^E}{R.T} \quad (\text{II-57})$$

Où :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Co} + \ln \gamma_i^{Re} \quad (\text{II-58})$$

Avec :

$$\ln \gamma_i^{Co} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{II-59})$$

et

$$\ln \gamma_i^{Re} = q_i \left[1 - \ln(\sum \theta_i \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{II-60})$$

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

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II-61})$$

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

$$\begin{cases} \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \\ \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \end{cases} \quad (\text{II-62})$$

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 :

$$\begin{cases} r_i = \sum_k v_k^i R_k \\ q_i = \sum_k v_k^i Q_k \end{cases} \quad (\text{II-63})$$

Avec :

v_k^i : est le nombre de groupements fonctionnels de type k dans la molécule i .

Les paramètres R^k et Q^k sont obtenus à partir des volumes v_k et des surfaces A_k de *van der Waals* [31].

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

Les paramètres d'interactions binaires, τ_{ij} interviennent uniquement dans le terme de contribution enthalpique du modèle *UNIQUAC* (éq II-60). Suivant les recommandations de *Holerbaum & Gmehling* [32], ils sont souvent dépendants de la température et doivent être introduits de la manière suivante :

$$\begin{cases} \tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij}-u_{ii}}{R.T}\right) = \exp\left(\frac{-A_{ij}^\circ}{R.T}\right) \\ u_{ij} - u_{ii} = \Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \cdot T + c_{ij} \cdot T^2 \end{cases} \quad (\text{II-64})$$

Avec :

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

II.4.3. Extension de modèle *UNIQUAC* pour les systèmes électrolytes

Le modèle *UNIQUAC Etendu-Modifié (Modified Extended Universal Quasi-Chemical Model)* est une équation de composition locale dérivée par en ajoutant un *Debye-Hückel term* [33] et le *Born term* [34] à l'*UNIQUAC* original [35].

Les coefficients d'activité des ions et des solvants peuvent être séparés en deux termes résultant de la contribution pertinente. [28]

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*UNIQUAC} + \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{*Born} \quad (\text{II-65})$$

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^{UNIQUAC} + \ln \gamma_j^{PDH} + \ln \gamma_j^{Born} \quad (\text{II-66})$$

j et i désignent respectivement le solvant et les ions, et le symbole * indique que l'activité et les coefficients des ions sont définis en utilisant une convention asymétrique.

Le coefficient d'activité des solvants et le coefficient d'activité asymétrique des ions peuvent être dérivés par la droite de différenciation directe de la fonction de *Gibbs* en excès. Pour le cas des solvants, on a :

$$\ln \gamma_j^{PDH} = \frac{2A_x I_x^{3/2}}{1+\rho I_x^{1/2}} + \frac{4A_x I_x}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) \left[\frac{1}{2M_s} \frac{(M_j - M_s)}{\sum_{\text{solvant}} x_{\text{solvant}}} - \frac{1}{2d_s} \frac{\partial d_s}{\partial x_j} + \frac{3}{2D_x} \frac{\partial D_s}{\partial x_j} \right] \quad (\text{II-67})$$

Où la force ionique I_x de fraction molaire est définie comme suit :

$$I_x = \frac{1}{2} \sum z_i^2 x_i \quad (\text{II-68})$$

A_x est le paramètre *Debye-Hückel* sur une base de fraction molaire qui est donnée par :

$$A_x = \frac{1}{3} \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi N_A d_s}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 D_s K T} \right)^{3/2} \quad (\text{II-69})$$

Chapitre II

Avec :

e : est la charge électronique.

N_A : est le nombre d'Avogadro.

ε_0 : est la permittivité du vide.

k : est constante de Boltzmann.

M_s , d_s et D_s : sont la masse molaire, la densité et la constante diélectrique du solvant mélangé, respectivement, qui sont définies comme suit :

$$M_s = \sum_j M_j x_j' \quad (\text{II-70})$$

$$d_s = \frac{M_s}{\sum_j (x_j' M_j / d_j)} \quad (\text{II-71})$$

$$D_s = \sum_j D_j w_j' \quad (\text{II-72})$$

où :

w_j' et x_j' sont la fraction massique sans sel et la fraction molaire du solvant j , respectivement.

Le terme *Born* est calculé comme :

$$\ln \gamma_j^{\text{Born}} = -\frac{e^2}{2kT} \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 D_s^2} \frac{\partial D_s}{\partial x_j} \sum_i \frac{x_i z_i^2}{\sigma_i} \quad (\text{II-73})$$

où :

σ_i : est le rayon de *Born* des ions.

Enfin, la contribution correspondante au modèle *UNIQUAC* est donné par :

$$\ln \gamma_j^{\text{UNIQUAC}} = 1 - \frac{\phi_j}{x_j} + \ln \left(\frac{\phi_j}{x_j} \right) - 5q_j \left[\ln \left(\frac{\phi_j}{\theta_j} \right) + 1 - \frac{\phi_j}{\theta_j} \right] + q_j \left[1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \Psi_{kj} \right) - \sum_k \theta_k \Psi_{jk} \right] \quad (\text{II-74})$$

(II-74)

Les paramètres ϕ et θ sont respectivement les fractions de surface et de volume. Ils dépendent des paramètres de volume et de surface R et Q :

$$\phi_j = \frac{x_j r_j}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{II-75})$$

$$\theta_j = \frac{x_j q_j}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{II-76})$$

Le paramètre ψ_{kl} est défini en termes de paramètre d'interaction d'énergie binaire (a_{kl}).

$$\Psi_{kl} = \exp \left(-\frac{a_{kl} - a_{ll}}{T} \right) = \exp \left(\frac{a_{kl}}{T} \right) \quad (\text{II-77})$$

Où : $a_{kl} \neq a_{lk}$ et $a_{kk} = a_{ll} = 0$

Pour le cas des ions, les équations de modèle sont données par :

$$\ln \gamma_j^{*PDH} = \frac{2A_x z_i^2}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) - \frac{2A_x I_x^{1/2} z_i^2}{1 + \rho I_x^{1/2}} \quad (\text{II-78})$$

$$\ln \gamma_j^{*Born} = -\frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{4\pi \epsilon_0 D_S} - \frac{1}{4\pi \epsilon_0 D_w} \right) \frac{z_i^2}{\sigma_i} \quad (\text{II-79})$$

$$\ln \gamma_j^{*UNIQUEAC} = \ln \gamma_i^{UNIQUEAC} - \ln \gamma_i^{\infty UNIQUEAC} \quad (\text{II-80})$$

$$\ln \gamma_j^{\infty UNIQUEAC} = \ln \left(\frac{r_i}{r_w} \right) + 1 - \frac{r_i}{r_w} - 5q_i \left[\ln \left(\frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right) + 1 - \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right] + q_i [1 - \ln \Psi_{wi} - \Psi_{iw}] \quad (\text{II-81})$$

Références bibliographiques du 2^{er} chapitre

- [1] A. Boulouf : applications des algorithmes évolutionnistes avec hybridation aux calculs des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires, Thèse de doctorat en Génie des Procédés, université d'Orargla 2017.
- [2] A. Belkadi : Modélisation de la matière avec l'équation saft pour la prédiction des propriétés thermodynamique des fluides complexe à travers simulis thermodynamics. Thèse de doctorat en Génie des Procédés. université de Toulouse 2008.
- [3] J.P. Moulin : Génie des Procédés Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, Extraction liquide-liquide, Distillation, Tome 2, Ecole centrale, Paris, 2004-2005.
- [4] H. Bezaze : Modélisation thermodynamique des équilibres de phases à haute pression. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université MENTOURI. Constantine 2012
- [5] M. Dupeux : Aide-Mémoire Science des Matériaux .édition Dunod. 2004. Paris. France.
- [6] F. M. K. Laurent, Apport De La Thermodynamique A La Compréhension Des Processus Métamorphiques, Thèse de doctorat, Université De Goma.2011- 2012.
- [7] C. Baruteau : Introduction A La Thermodynamique Et A La Physique Statistique. 2002: Ecole Normale Supérieure De Cachan.
- [8] A. Belabbaci : Etude des équilibres liquide-vapeur des mélanges {amines –eau} et {alcools – hydrocarbures} : mesure Et modélisation. Thèse de doctorat en chimie. Université Abou Baker BELKAID Tlemcen 2012
- [9] B. RAT : Détermination des activités des espèces en phase organique, Application d'UNIQUAC et UNIFAC à la modélisation des systèmes d'extraction liquide-liquide Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1998).
- [10] S.I. Sandler: Models for thermodynamic and Phase Equilibria Calculations. Marcel Dekker Inc. New York. Etats-Unis. 1994
- [11] B. Bouillot, introduction aux méthodes thermodynamique pour le génie des procédés Choix d'un modèle thermodynamique et simulation, Version 2020-2021.
- [12] S. Ghizellaoui : Etude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique «liquide-liquide». Thèse Doctorat, Université de Constantine, 2012.
- [13] E.A. Macedo, P. Rasmussen : Liquid-Liquide quilibrium data collection. Dechema. Chemistry data series, Vol .V, Part 4, 1987.
- [14] J.M. Smith, H.C. Van ness : Chemical engineering series, Mc-Graw-Hill.1981.
- [15] J. M. Prausnitz ; R. N. Lichtenthaler; E. G. de Azevedo. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.2nd edition. Prentice-Hall, 1986.
- [16] N. Bourayou, étude expérimentale de l'effet de sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles (application de l'équation NRTL), thèse de doctorat, universite de constantine, 2011.
- [17] T.C. Tan; Chem. Eng. Res. Dev., Inst. Chem. Eng.(London) 65, 1987, 355-366.
- [18] D. Laiadi, Etude Du Transfert De Matière Multi- Constituant Dans Les Procédés De Séparation Avec Transfert Et Réaction Chimique, Thèse de doctorat. 2013,

Mohamed Khider: Biskra.

- [19] J. M. Prausnitz, R. N. Lechtenthaler and E. G. Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria," 3rd ed., Prentice-Hall (1999).
- [20] H. K. M. Kamel, Application De La Simulation Moléculaire Pour Le Calcul Des Equilibres Liquide – Vapeur Des Nitriles Et Pour La Prediction Des Azeotropes. Thèse de doctorat. 2004, Institut Polytechnique D'alger.
- [21] S. Sandler, (ed): Models for thermodynamic and phase Equilibria calculations, Dekker, New York, 1995.
- [22] H. Renon, And J. M. Prausnitz. Aiche Journal. 14(1968) 135-144.
- [23] G. Scatchard, G. M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc, 1964, 86, 133.
- [24] R. L. Scott, J.Chem.Phys.1956, 25, 193.
- [25] A. Merzougui, Expérimentation, simulation et optimisation des équilibres de phases, Thèse de doctorat. 2013, Mohamed Khider: Biskra.
- [26] C.H. Kang, Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase two polymer systems, Ph. D Thesis, university of Delaware, (1988).
- [27] E. J. Henley, J. D. Seader, Equilibrium-Stage Separation Operations In Chemical Engineering. 1981: Wiley.
- [28] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. AIChE J .USA, 21, no 1, p.1975, 116-28.
- [29] G. Maurer and J. M. Prausnitz. On the derivation and extension of the UNIQUAC equation., Fluid Phase Equilibria, 2(2) :91–99, 1978.
- [30] S. 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).
- [31] A. Bondi, Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses. J. Wiley & sons, New York, 1968.
- [32] K. Fischer, J. Gmehling., Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities, Fluid Phase Equilibria, Volume 112, Issue 1, November 1995, Pages 1-22
- [33] F. I. El-Dossoki, The influence of cation, anion and temperature on the liquid– liquid equilibrium of some pentanols–water system, Fluid Phase Equilib., 305 (2011) 161–168
- [34] K. S. Pitzer, Electrolytes. From dilute solutions to fused salts, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 2902–2906.
- [35] Y. Marcus, Ion Solvation, Wiley, New York, 1985.

Chapitre III

EFFET DE SEL SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

Au sommaire de ce chapitre

III. EFFET DE SEL SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

- III.1. INTRODUCTION
 - III.2. GENERALITES SUR LES REACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE
 - III.2.1. Les interactions spécifiques aux solutions d'électrolytes
 - III.2.2. Grandeurs électrolytiques
 - III.2.2.1. Force ionique
 - III.2.2.2. Coefficient d'activité moyen
 - III.2.2.3. Coefficient osmotique
 - III.2.3. Phénomènes de dissociation
 - III.2.4. Phénomènes de solvatation des ions
 - III.3. THEORIES DE L'EFFET DE SEL
 - III.3.1. Théorie de l'hydratation
 - III.3.2. Théorie électrostatique
 - III.3.3. La théorie de pression interne
 - III.3.4. Théorie de dipôle d'eau
 - III.3.5. Théorie basée sur les forces de *Van Der Waals*
 - III.4. Application de l'effet de sel
 - III.4.1. Fermentation extractive
 - III.4.2. Cristallisation extractive
 - III.4.3. Déshydratation des solvants
 - III.4.4. Purification de l'acide phosphorique
 - III.4.5. Purification des biomolécules
 - III.4.6. Dessalement de l'eau de mer
 - III.5. LES MODELES THERMODYNAMIQUE POUR LES SYSTEMES ELECTROLYTES
 - III.5.1. Les modèles théoriques
 - III.5.1.1. Primitif
 - A. Modèle *Debye-Hückel*
 - B. Modèle MSA (*MeanSpherical Approximation*)
 - III.5.1.2. Non primitif
 - III.5.2. Les modèles empiriques et semi-empiriques
 - III.5.2.1. Modèle de *Guggenheim* (1955)
 - III.5.2.2. Modèle de *Pitzer* (1973)
 - III.5.2.3. Modèles de composition locale
 - A. Modèle *NRTL-électrolyte*
 - B. Modèle *UNIQUAC-électrolyte*
- Références bibliographiques du 3^{ème} chapitre

Résumé :

Ce chapitre présente une revue générale sur les théories concernant le phénomène de l'effet de sel sur les équilibres thermodynamiques ainsi que les modèles thermodynamiques les plus utilisés concernant les électrolytes, tout en décrivant leurs fondements.

En effet, un grand nombre de modèles concernant ce type de système, existe, où seulement ceux qui sont utilisés dans la thèse, sont rapportés dans cette revue.

III. EFFET DE SEL SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. INTRODUCTION

Les solutions d'électrolytes jouent un rôle important dans l'industrie chimique et sont présentes dans de nombreux procédés chimiques tel que : les systèmes biochimiques, les processus de précipitation et de cristallisation, dessalement de l'eau de mer, les procédés de lutte contre la pollution de l'eau, les effets *salting-in* et *salting-out* dans l'extraction et la distillation. Ce sont donc quelques exemples dans lesquels la connaissance de l'activité des sels ou de l'espèce ionique est à la base d'une bonne compréhension des phénomènes. La présence de solutions électrolytes dans cette gamme de processus industriels met en évidence l'intérêt de l'étude de ces systèmes particuliers. Cette particularité provient d'une part de la réaction de dissociation des sels en ions et des différentes interactions que cela induit et d'autre part de la réaction de solvatation de ces particules chargées par les molécules de solvant.

III.2. GENERALITES SUR LES REACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE

Les phénomènes de dissociation rendent la représentation des propriétés d'équilibre des solutions ioniques plus complexes, d'une part parce qu'il ne faut pas considérer seulement les espèces initialement introduites dans le mélange, mais toutes les espèces effectivement présentes ; d'autre part, parce que les déviations à l'idéalité de ces solutions dépendent de plusieurs phénomènes physico-chimiques mis en jeu par différents constituants du mélange, tels que les interactions, à moyenne et courte distance, s'exerçant entre les molécules de solvant, la formation de paires d'ions, etc.

III.2.1. Les interactions spécifiques aux solutions d'électrolytes

Les systèmes électrolytes présentent des propriétés propres à leur nature électrolytique telle que : la dissociation des sels en ions, les interactions électrostatiques entre les entités chargées, les associations ioniques et la solvatation.

Les interactions dues à ces phénomènes sont responsables des forts écarts des solutions électrolytiques par rapport à l'idéalité au sens de la thermodynamique. Elles dépendent fortement : de la nature des espèces mises en jeu, de la composition et de la température. Ces interactions impliquent :

- Les interactions « *coulombiennes* » qui sont liées à la présence d'entités chargées au sein de la solution, ce sont les effets électrostatiques qui prédominent puisque leur contribution dans l'énergie potentielle du système électrolytique est proportionnelle à l'inverse de la distance séparant deux ions. Cette contribution est d'autant plus importante que la charge des ions est élevée.
- La solvation des ions met en jeu des interactions à courte distance entre les ions et les molécules de solvant. Elle englobe les interactions *ion-dipôle* qui entraînent la polarisation des molécules d'un solvant polaire au voisinage d'un ion.
- Les associations ioniques regroupent la formation des paires d'ions qui sont constituées par un anion et un cation très proches ou séparés par quelques molécules de solvant. Elles sont stabilisées par des forces électrostatiques. Les paires d'ions sont globalement neutres. Elles regroupent également les complexes d'ions constitués de plus de deux ions, mais qui sont stabilisés en plus des forces électrostatiques par des liaisons de coordination. [2]

III.2.2. Grandeurs électrolytiques

Les grandeurs les plus utilisées dans le calcul des électrolytes :

III.2.2.1. Force ionique

C'est une grandeur liée à la contribution des interactions électrostatiques :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \quad (\text{III-1})$$

Il est possible également de définir cette force ionique en fonction de la molalité (nombre de moles par kg de solvant) ou de la concentration.

III.2.2.2. Coefficient d'activité moyen

La mesure de l'activité individuelle d'un ion reste impossible à cause de la présence automatique d'un contre ion. Ainsi, les valeurs mesurées de l'activité sont souvent des valeurs moyennes. C'est ainsi que l'on utilise fréquemment le coefficient d'activité moyen. [3]

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\vartheta_+ \ln \gamma_+ + \vartheta_- \ln \gamma_-}{(\vartheta_+ + \vartheta_-)} \quad (\text{III-2})$$

III.2.2.3. Coefficient osmotique

C'est une autre grandeur spécifique. Il s'agit d'une grandeur d'excès. [4]

$$\phi = -\ln(a_s) \frac{x_s}{\sum_{ion} x_{ion}} \quad (\text{III-3})$$

III.2.3. Phénomènes de dissociation

L'eau a la remarquable propriété d'être à la fois ionisante (formation d'ions à partir d'un électrolyte) et dissociante (les ions formés sont dispersés et indépendants). D'une façon générale, la réaction de dissociation d'un électrolyte $C_{v+} A_{v-}$ (cation-anion), dans un solvant ayant une forte constante diélectrique, tel que l'eau, s'écrit sous cette forme : [5]



$v+$, $v-$: sont les valences des cations C et anions A et $z+$, $z-$ sont leurs charges électriques respectives.

Une solution devient conductrice par la dissociation des électrolytes dans l'eau qui peut être totale ou partielle ; plus l'électrolyte est dissocié, plus il y aura d'espèces ioniques en solution. Habituellement, on distingue deux catégories d'électrolytes :

- *Les électrolytes forts* : Ces électrolytes sont totalement dissociés et sont essentiellement des acides forts (HCl , HBr , ...), des bases fortes ($NaOH$, KOH , ...) ou des sels solubles ($NaCl$, ...). elles sont, en général, fortement conductrices.
- *Les électrolytes faibles* : Ces électrolytes sont partiellement ou faiblement dissociés et sont essentiellement des acides faibles (les acides organiques comme l'acide acétique (CH_3COOH)), des bases faibles (NH_3) ou des sels quasi insolubles. Elles sont faiblement conductrices. [6]

III.2.4. Phénomènes de solvation des ions

La solvation est un mécanisme intervenant lors de la dissolution du soluté dans un solvant. Il se traduit par la dispersion des atomes, des ions ou des molécules du soluté qui se dispersent et interagissent avec les molécules de solvant. Elle correspond aux interactions énergétiques qui s'exercent entre l'ion et l'ensemble des molécules de solvant qui l'entourent (interaction *ion-solvant*). L'énergie mise en jeu lors de ces interactions est appelée énergie de solvation. Pour qu'un soluté soit soluble, il faut que l'énergie de solvation dépasse l'énergie de cohésion dans l'état où le soluté se trouve avant dissolution.

L'ensemble des molécules de solvant impliquées dans ces interactions forme une coquille de solvation, les molécules de solvant voisines des ions sont réparties dans une coquille primaire de solvation ; au niveau de cette coquille, les interactions entre les molécules de

solvant et des ions sont fortes. Les molécules de solvant sont alors assimilables à un dipôle (interactions "ion-pôle"). [5, 6]

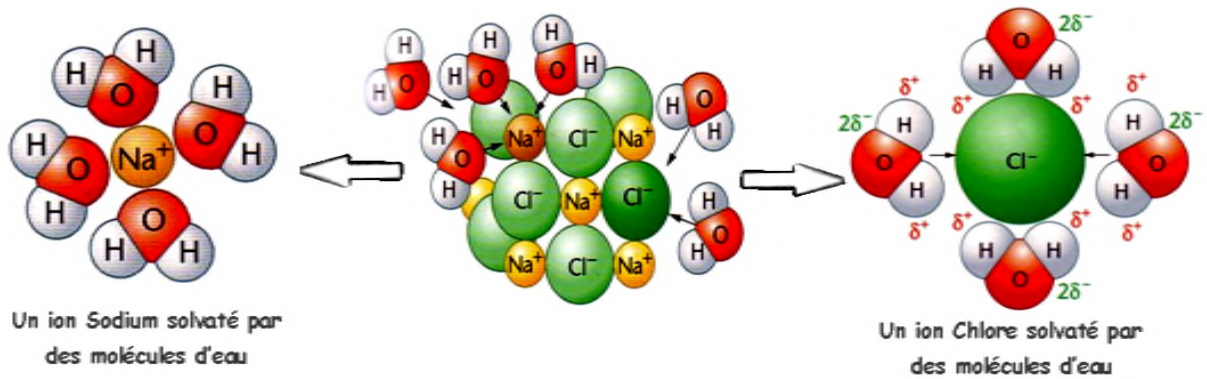


Figure (III-1): Phénomène de la solvation d'un solide

La configuration microscopique des ions dans une solution aqueuse a permis de montrer que les molécules d'eau approchent les cations par leurs atomes d'oxygène, tandis qu'elles approchent les anions par leurs atomes d'hydrogène. La solvation est d'autant plus importante que les ions sont petits, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion [7].

Hribar & al [8] ont pu obtenir des résultats qui sont qualitativement en accord avec les données de la littérature. Ils ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau autour d'eux.

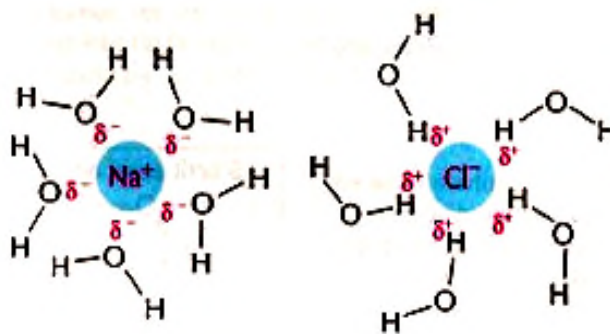


Figure (III-2): Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).

D'une manière générale, la solvation des ions diffère d'un solvant à un autre et dépend des propriétés simples de chaque solvant telles que : le moment dipolaire (μ_s), la permittivité relative (ϵ) et les liaisons chimiques. [9]

III.3. THEORIES DE L'EFFET DE SEL

L'addition d'un sel à de tels systèmes cause une certaine dynamique au niveau moléculaire où les ions présents dans la solution sont généralement hydratés, engendrant ainsi un déficit de molécules d'eau, privant d'hydratation les molécules organiques. Par conséquent ces dernières sont encouragées à migrer hors du milieu aqueux, donnant ce qui est connu comme étant le phénomène de '*Salting-out*'. Inversement, par ajout d'un solvant polaire, les cages de solvation (hydratation) peuvent être détruites, créant une certaine disponibilité de molécules d'eau pour les molécules organiques qui deviennent hydratées, donnant cette fois-ci le phénomène de '*Salting-in*'.

L'effet de sel sur les solubilités des non électrolytes dans l'eau a été intensivement étudié. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer ce phénomène complexe. Cependant sa caractérisation mathématique a été semi-quantitative, en raison des limitations des théories et simplifications faites lors de la dérivation des équations. [10]

III.3.1. Théorie de l'hydratation

Le *Salting-out* est le résultat du changement de rôle des molécules d'eau qui, initialement, se comportaient comme des molécules de solvant. En effet après l'ajout du sel, les molécules d'eau entour l'ion de sel causant une hydratation (solvation avec des molécules d'eau) de cette espèce ionique. De ce fait, la molécule de sel va priver des molécules du constituant non électrolyte, de molécules d'eau qui les entouraient auparavant et donc elles se trouvent de ce fait éjectées hors de la solution aqueuse. D'autre part, l'addition de l'électrolyte permettant au coefficient d'activité du non-électrolyte de se changer. La solvation est d'autant plus importante que les ions sont grands, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion. Notant que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau les entourant. [11, 12]

Cependant cette théorie, n'explique pas la grande variation dans les nombres d'hydratation définis comme étant le nombre de molécules d'eau entourant chaque ion de sel obtenu à partir de *salting-out* avec différents molécules non électrolytes. [13]

THEORIE D'HYDRATATION

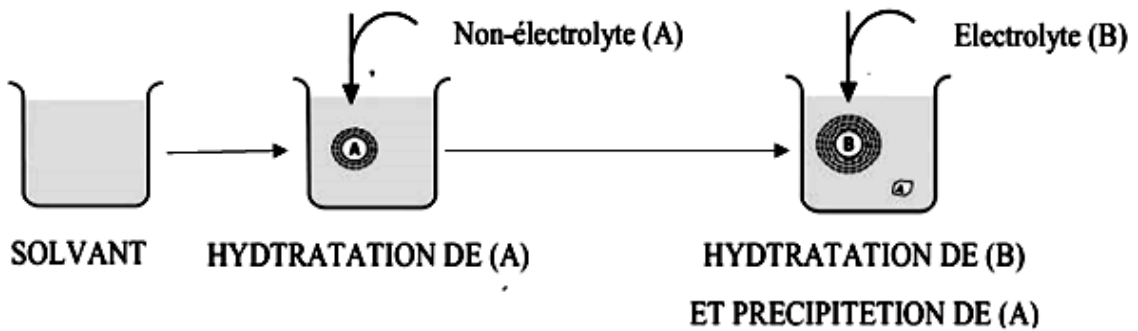


Figure (III-3): Représentation schématique de la théorie d'hydratation. [14]

III.3.2. Théorie électrostatique

Les théories électrostatiques expliquent les effets de sel sur la base du changement de la constante diélectrique de la solution. *Debye & Mc Aulay* [15], *Butler* [16] et *Debye* [17] ont dérivé des équations pour le calcul du coefficient d'activité des non électrolytes dans les solutions diluées de sel. D'après leurs équations, le salting-out aura lieu si la constante diélectrique de la solution du non électrolyte est inférieure à celle de l'eau, dans le cas contraire c'est le salting-in. D'après aussi ces équations, le logarithme du coefficient d'activité du non - électrolyte est une fonction linéaire de la concentration ionique. Cette théorie prédise la dépendance de la constante du sel (k_s) avec la taille des molécules du non-électrolyte, c'est-à-dire le degré de «salting-in» des solutés non-polaires augmente avec la taille des ions. Ce modèle est montré dans la figure (III-4)

THEORIE ELECTROSTATIQUE

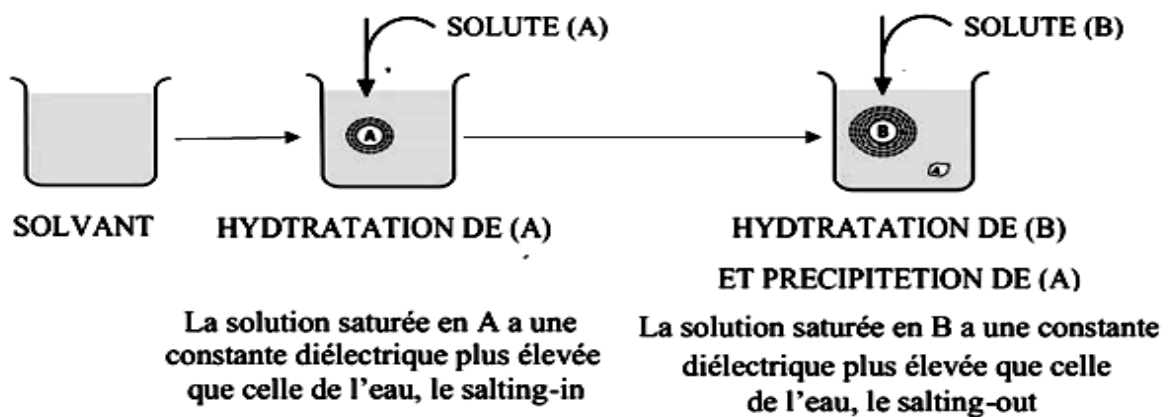


Figure (III-4) : Représentation schématique de la théorie électrostatique. [14]

III.3.3. Théorie de pression interne

L'ordre croissant des contractions de volume sur la dissolution des différents sels a été reliée, dans le même ordre, à une augmentation de l'effet *salting-out* est une observation noté par *Euler* en 1886[18]. Par la suite, la contraction du volume total lorsqu'un sel est ajouté est le concept de pression interne proposé par *Tammann* [19] et appliqué par *McDevit & Long* [20]. Cette théorie est schématiquement représentée sur la figure (III-5).

En d'autres termes c'est une compression du solvant qui cause un désordre dans les couches de solvation rendant leur formation assez difficile autour des molécules du constituant non électrolyte, engendrant un *salting-out*. Inversement, une augmentation du volume total, due à l'addition d'un sel donnerait un *salting-in*.

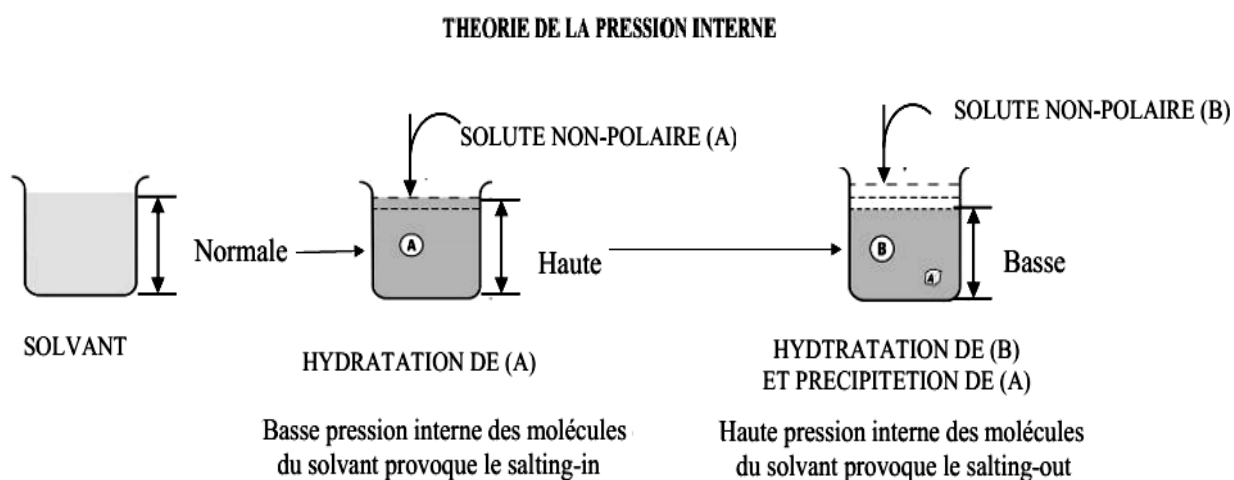


Figure (III-5) : Représentation schématique de la théorie de la pression interne. [14]

Les molécules neutres occupent un certain volume et ceci modifie les interactions ion-eau, et de cette manière simple les auteurs calculent l'énergie libre de transfert d'un électrolyte non polaire de l'eau pure à l'eau salée et obtiennent une loi limite pour la constante d'effet de sel k_s . [20]

III.3.4. Théorie de dipôle d'eau

La structure du solvant joue un rôle important dans la détermination des effets de sel. [21] Cette théorie n'as pas reçu beaucoup d'attention auparavant jusqu'en 1981 quand elle a été encore développée par *Treiner* [22]. Dans les années 90 d'autres chercheurs ont montrés que les variations des effets spécifiques des sels aux différents non-électrolytes pourraient résulter du fait que les dipôles d'eau autour d'un ion sont orientés. De plus, les ions du même signe devraient avoir une tendance de favoriser sa solubilité *salting-in*, s'il y a une orientation

préférée des molécules d'eau vers un soluté polaire, tandis que ceux du signe opposé devraient avoir une tendance pour diminuer sa solubilité *salting-out*, par l'orientation des molécules d'eau défavorablement. Sachant que la structure de l'électrolyte elle-même pu jouer un rôle axial en déterminant l'effet de sel. Ce modèle est illustré sur la figure (III-6).

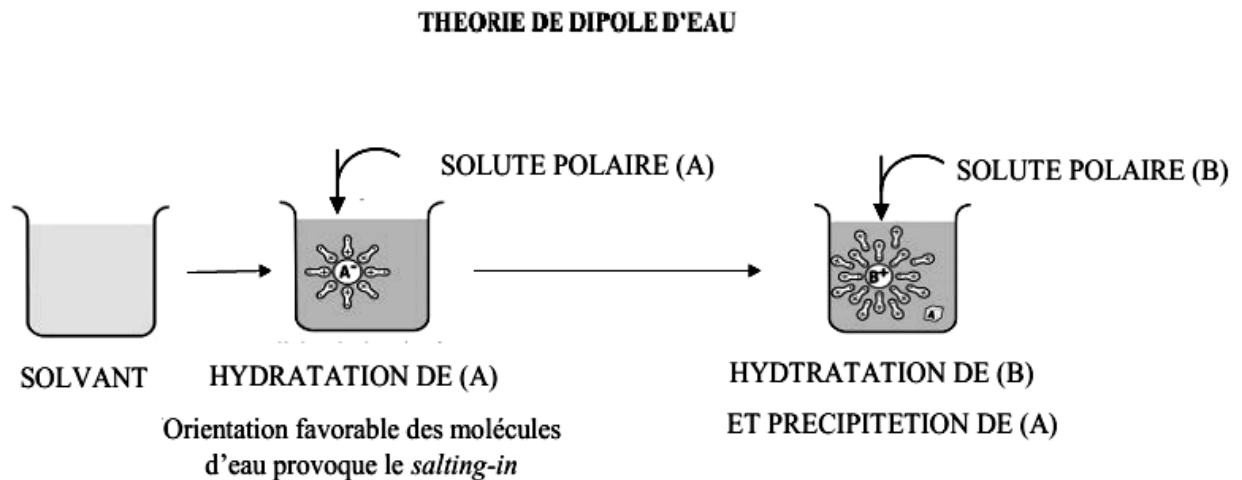


Figure (III-6): Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau. [14]

III.3.5. Théorie basée sur les forces de *Van Der Waals*

Les interactions électrostatiques résultant entre les ions et les molécules neutres sont connues par les forces de *Van Der Waals* et peuvent être groupées en deux types : attractives et dispersives, sont la base de cette théorie. Ces derniers ont été suggérés pour jouer un rôle appréciable dans l'effet du sel.

Une explication a été proposée par *Desnoyer & al* [23] qui ont démontré que la dissolution des sels à grands ions augmente la structure d'eau, diminue l'entropie du système, laquelle augmente la solubilité, et par conséquent cause le «*salting-in*».

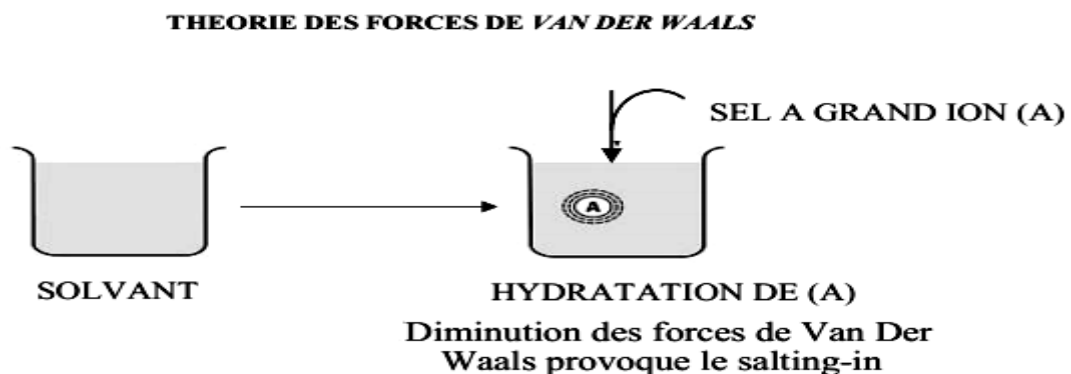


Figure (III-7) : Représentation schématique de la théorie des forces de *Van Der Waals* [14]

III.4. APPLICATION DE L'EFFET DE SEL

L'effet de sel a été appliqué dans des divers domaines, parmi lesquels : [24, 25]

III.4.1. Fermentation extractive

La fermentation extractive et l'extraction liquide-liquide sont des alternatives, économiquement plus favorables, aux procédés de distillation conventionnels. Les observations expérimentales montrent que l'addition de sels améliore l'extraction de l'alcool par l'effet de *salting-out*.

III.4.2. Cristallisation extractive

La cristallisation extractive est devenue une alternative économiquement plus favorable en raison de l'économie d'énergie substantielle du procédé. Elle consiste à l'addition d'un solvant organique à la solution aqueuse du sel, ce qui provoque sa précipitation. Comme l'addition d'un électrolyte diminue la solubilité d'un solvant organique dans l'eau par effet de *salting-out*, l'addition d'un solvant organique à une solution saline aqueuse diminue la solubilité du sel, provoquant sa précipitation.

III.4.3. Déshydratation des solvants

Parmi les problèmes les plus fréquents dans l'industrie est l'élimination de l'eau des solutions aqueuses de solvants organiques. Généralement, les procédés de distillation ou de cristallisation de l'eau sont appliqués par refroidissement et filtration subséquente pour obtenir la déshydratation du solvant.

Une autre procédure de déshydratation, plus utilisée en laboratoire que dans l'industrie, consiste à l'addition d'un sel inorganique. Le sel va provoquer l'apparition de deux phases, une phase riche en eau et une autre riche en solvant organique (*salting-out*).

III.4.4. Purification de l'acide phosphorique

La prise en compte de l'effet de sel est fondamentale dans la purification de l'acide phosphorique obtenu par voie humide au moyen d'une extraction liquide-liquide. Ceci est dû à la présence d'impuretés salines provenant de l'attaque de la roche phosphatée par des acides (HCl ou HNO_3). Ces impuretés salines modifient l'équilibre Eau+Acide Phosphorique+ Solvant.

III.4.5. Purification des biomolécules

L'extraction liquide-liquide est une méthode largement utilisée pour l'extraction de molécules biologiques: en raison de les dénaturiser dans des solvants organiques, la technique utilisée consiste à ajouter un polymère et un sel à la phase aqueuse homogène dans laquelle se trouvent les biomolécules. Ainsi, deux phases largement aqueuses sont formées et, par conséquent, les biomolécules se trouvent dans un environnement approprié pendant l'extraction. La séparation des protéines par le *salting-out* est l'une des méthodes les plus simples qui peuvent être utilisées à cette fin, et elle était déjà utilisée au milieu de 1850 pour séparer les protéines du sang dans différentes fractions.

III.4.6. Dessalement de l'eau de mer

L'extraction par solvants a été proposée comme une méthode possible de dessalement de l'eau de mer elle repose sur le même principe que celui décrit dans la cristallisation extractive. Le solvant "humide" obtenu après la précipitation du sel par effet de *salting-out*, doit être récupéré (séché) pour être réintroduit dans le cristallisateur. La séparation de l'eau est obtenue par la formation de deux phases liquides (eau et solvant) par variation de température. Les solvants étudiés pour une telle application sont: des alcools et des amines de basse masse moléculaire.

III.5. LES MODELES THERMODYNAMIQUE POUR LES SYSTEMES ELECTROLYTES

Plusieurs approches ont été faites pour le développement de la modélisation des solutions d'électrolytes que l'on peut classer en deux catégories à savoir une approche théorique et les méthodes empiriques. Ces derniers peuvent avoir une base théorique (le modèle de *Pitzer* par exemple) et les modèles dits théoriques peuvent être utilisés en incorporant des hypothèses et approximations qui les rapprochent des méthodes semi-empiriques [1]. Dans ces modèles, il est habituel d'admettre deux contributions:

- une résultante des forces à longue distance ;
- l'autre résulte des forces à courte distance. [2]

III.5.1. Les modèles théoriques

Ces modèles utilisent les propriétés physiques propres aux espèces composant la solution telles que les rayons ioniques, les constantes diélectriques, les moments dipolaires...

pour prédire les propriétés macroscopiques de ces systèmes. Nous pouvons différencier deux grands types de modèles théoriques, en fonction du type de potentiel intermoléculaire utilisé.

III.5.1.1. Primitif

Le modèle primitif décrit les interactions de répulsions (type sphère dures : forces résultantes de la distance minimale à laquelle des molécules peuvent se rapprocher) et électrostatiques induites par le solvant qui est considéré comme un milieu continu, caractérisé uniquement par sa constance diélectrique, sur les ions de la solution sous la forme d'un potentiel d'interaction longue distance. Les modèles primitifs les plus courants sont :

A. Modèle *Debye-Hückel*

C'est la base de la majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes [26]. Il repose sur l'hypothèse principale qui considère 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 vrai lorsque les solutions deviennent plus concentrées et les forces à courte distance deviennent dominantes.

Dans la version initiale de ce modèle, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles dans un milieu continu où leurs interactions sont définies par un potentiel électrostatique. Dans le cadre de ce modèle, le coefficient d'activité moyen s'exprime par:

$$\ln \gamma_{\pm} = -z_+ z_- A^{DH} \sqrt{I} \quad (\text{III-5})$$

I : est la force ionique représentée par l'équation (III-1)

A^{DH} : est la constante de *Debye-Hückel* dépendante de la température et de la constante diélectrique D_S du solvant, cette constante est donnée par la formule suivante :

$$A^{DH} = \sqrt{\frac{2\pi N_{Av}}{1000}} \frac{e^2}{2.303(k_B D_S T)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{III-6})$$

e : est la charge électronique ($1,602 \cdot 10^{-19}$) C.

N_{av} : est le nombre d'Avogadro ($6,0225 \cdot 10^{23}$)

T : est la température.

Les hypothèses émises sont:

- Les électrolytes se dissocient complètement dans l'eau sous forme ionique.
- Les ions sont assimilés à des sphères dures non polarisables.
- La seule force prise en compte est d'origine électrostatique.

- La répartition des ions est désordonnée.
- Le solvant eau est considéré comme un milieu diélectrique continu.

La validité de ce modèle a été démontrée pour les très fortes dilutions, cependant ce modèle appelé loi limite de *Debye-Hückel* n'est, dans la pratique, valable que dans un domaine de concentration très faible. Il a été ensuite étendu en tenant compte du diamètre des ions, par l'intermédiaire d'un paramètre " a' " appelé distance minimale d'approche. La valeur de ce paramètre correspond généralement au rayon hydraté des ions, pour intégrer finalement l'influence de la solvation. Ce qui permet de déterminer le coefficient d'activité moyen des sels dans l'échelle des molarités. On a alors :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-Z_+Z_-A^{DH}\sqrt{I}}{1+B^{DH}a'\sqrt{I}} \quad (\text{III-7})$$

B^{DH} : Constante dépendante de la température et de la concentration.

En utilisant la forme générale (III.7), on peut étendre le domaine de validité jusqu'à 0,05 m avec un diamètre approprié. Au-delà, le modèle prévoit, contrairement aux résultats expérimentaux, une déviation négative par rapport à l'idéalité [27,28].

B. Modèle MSA (*Mean Spherical Approximation*)

C'est un modèle issu des méthodes de la thermodynamique statistique qui présente notamment comme avantage de prendre en compte de façon explicite la taille des ions. Plusieurs versions de cette famille de modèles existent, en fonction du potentiel de paires utilisé et d'hypothèses supplémentaires telles que la variation de la taille des ions en fonction de la concentration en électrolyte. Quelques éléments seulement ont été présentés concernant le modèle non primitif développé par *Planche & Renon* [29] ce modèle ayant ensuite été modifié par *Ball & al.* [30]

$$\mu_{ij}(r_{ij}) = \infty \text{ pour } r_{ij} < \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (\text{III-8})$$

$$\mu_{ij}(r_{ij}) = -\frac{z_i z_j e^2}{k_4 \pi \epsilon_0 T D r_{ij}} + \frac{w_{ij}}{2 \pi r_{ij} N} \delta' \left(r_{ij} - \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right) \text{ pour } r_{ij} > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (\text{III-9})$$

L'équation de base du modèle est une expression de l'énergie libre dérivée de l'approximation MSA appliqué à un potentiel de paires prenant en compte trois contributions :

- une contribution des forces coulombiennes à longue distance
- une contribution des forces de répulsion à courte distance.
- une contribution des interactions attractives, ou de contact, définie par un paramètre w_{ij} .

III.5.1.2. Non primitif

Dans ce cas le solvant n'est plus considéré comme un milieu continu mais comme un ensemble de molécules qui vont interagir avec les ions, des termes supplémentaires sont alors ajoutés. La complexité mathématique de ces modèles les rend parfois difficiles à utiliser pour des systèmes autres que des systèmes binaires à un solvant et des solutions peu concentrées. Des simplifications ont donc été apportées mais celles-ci restreignent leurs applications. [1]

III.5.2. Les modèles empiriques et semi-empiriques

Les modèles théoriques ne sont pas bien présentés à cause de la complexité des solutions d'électrolytes présentes dans les procédés industriels. Par conséquent, des modèles semi-empiriques dérivant de modèles théoriques et de modèles empiriques ont été développés parallèlement. Ces modèles sont généralement construits en ajoutant au terme électrostatique (souvent *Debye-Hückel*), des termes pour tenir compte de façon souvent implicite des phénomènes de solvation.

III.5.2.1. Modèle de *Guggenheim* (1955)

Ce modèle est une extension du modèle de *Debye-Hückel*. Il comprend en plus du terme de *Debye-Hückel*, un terme empirique représenté par une expansion du *Viriel* au second ordre, tenant compte ainsi des interactions à courte distance entre les ions [31]. Pour une solution contenant w_s kg de solvant avec une molalité m_i , l'enthalpie libre d'excès G^E s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{G^E}{w_s RT} = \left(\frac{G^E}{n_w RT} \right)_{DH} + \sum_c \sum_a B_{ca} m_c m_a \quad (\text{III-10})$$

Les indices c et a correspondent aux cations et anions respectivement et B_{ca} est un paramètre binaire, ajustable à partir des données expérimentales ou évalué à partir des caractéristiques des ions [32]. Son application est limitée à la représentation des solutions aqueuses contenant un sel dans un domaine de concentrations ne dépassant pas $0,1$ kg/mol de solvant.

III.5.2.2. Modèle de *Pitzer* (1973)

Ce modèle peut être considéré comme une reformulation et une extension du modèle de *Guggenheim*. En s'appuyant sur des bases théoriques, il montre que les paramètres introduits par *Guggenheim* représentant les interactions à courte distance entre deux espèces ioniques,

dépendent de la force ionique de la solution et de la température. De plus, il introduit un terme de *Viriel* au troisième ordre pour tenir compte des interactions à courte distance entre trois solutés distincts. L'enthalpie libre d'excès devient :

$$\frac{G^E}{w_s} = F(I) + \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_{ijk} \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (\text{III-11})$$

Avec :

$F(I)$: la forme simplifiée du terme de *Debye-Hückel*

w_s : est la masse de solvant (kg).

m_i, m_j, m_k : sont les molalités des ions i, j et k .

λ_{ij} et μ_{ijk} : représentent les paramètres d'interaction binaire. [33]

Contrairement aux paramètres λ_{ij} , la dépendance des paramètres μ_{ijk} en fonction de la force ionique est négligée. Ces deux types de paramètres sont symétriques et ajustables à partir des données expérimentales, ils représentent les interactions à courte distance.

Cette équation a été utilisée avec succès pour différents systèmes de solutions aqueuses [34]. Cependant, le nombre de paramètres à déterminer et les paramètres ternaires limitent la capacité du modèle dans le domaine de l'extrapolation.

III.5.2.3. Modèles de composition locale

Dans la littérature, le concept de composition locale qui a été introduit par *Wilson* (1964), se trouve principalement en deux extensions de modèles de ce type au cas des solutions ioniques. Il s'agit du modèle *NRTL-électrolyte* et du modèle *UNIQUAC-électrolyte*.

Pour traiter des solutions ioniques contenant plusieurs espèces moléculaires (par exemple des solvants mixtes), il est préférable d'utiliser des modèles reposant sur un formalisme de non-électrolytes. Les modèles de composition locale supposent que la répartition spatiale des espèces n'est pas aléatoire, du fait des différences entre les énergies d'interaction [35]. De manière générale, ces modèles décrivent l'enthalpie libre d'excès comme une somme de contributions :

$$G^E = G_{ELEC}^E + G_{NRTL}^E \text{ ou } G^E = G_{ELEC}^E + G_{UNIQUAC}^E \quad (\text{III-12})$$

Où :

G_{ELEC}^E représente une contribution propre aux ions contenant, au minimum, un terme de type *Debye-Hückel*.

A. Modèle NRTL-électrolyte

Ce modèle a été développé à partir des modèles de composition locale, qui sont appréciés pour leur capacité à représenter, entre autre, des propriétés d'équilibres liquide-vapeur des systèmes non électrolytiques. Le terme de composition locale utilisé dans ce modèle, permet de tenir compte des interactions à courte distance entre les ions, les solutés moléculaires et les molécules du solvant. Ce terme est une modification du modèle *NRTL* exprimé par :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} G_{ji} \quad (\text{III-13})$$

$$\begin{cases} G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}) \\ \tau_{ji} = \frac{g_{ji}-g_{ii}}{RT} \end{cases} \quad (\text{III-14})$$

g_{ji} : représente l'énergie d'interaction entre les espèces i et j .

x_i : la fraction molaire globale du composé i .

τ_{ji} et α_{ji} : sont des paramètres ajustables du modèle.

α_{ji} : est un paramètre qui tient compte du caractère non aléatoire de la distribution de i et j autour de i .

L'extension du modèle aux électrolytes a été proposée par *Austgen* [36]. Il fait intervenir un nombre important des paramètres à ajuster, pour tenir compte de toutes les interactions au sein de la solution. Des hypothèses ont été émises pour simplifier cette approche et réduire le nombre de paramètres ajustables, comme c'est le cas dans les travaux de *Cruz & Renon & Ball & al.* [30,37]

B. Modèle UNIQUAC-électrolyte

Ce modèle, a été modifié pour représenter des solutions d'électrolytes forts en solution aqueuse et en solvants mixtes. L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès fait intervenir un terme d'électrolyte pour représenter les interactions à longue distance dues aux ions, et un terme dérivé du modèle *UNIQUAC* pour représenter les interactions à courte distance entre toutes les espèces au sein de la solution[38]. Ainsi, l'enthalpie libre molaire d'excès totale s'écrit :

$$G^E = G_{ELEC}^E + G_{UNIQUAC}^E \quad (\text{III-15})$$

Le terme *UNIQUAC* est la somme de deux contributions énergétiques différentes :

- Une contribution qui tient compte des différences de taille entre les particules (terme combinatoire)

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\substack{UNIQUAC \\ \text{combinatoire}}} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (\text{III-16})$$

avec :

$$\begin{cases} \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \\ \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \end{cases}$$

r_i et q_i sont des paramètres de taille du corps pur correspondant, respectivement, au volume et à la surface.

- La deuxième contribution tient compte des interactions entre les divers composés. Elle est exprimée par le terme résiduel suivant :

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\substack{UNIQUAC \\ \text{résiduel}}} = - \sum_i x_i q_i \ln(\sum_j \theta_j \Psi_{ji}) \quad (\text{III-17})$$

u_{ji} et u_{ii} sont des énergies d'interaction, considérés comme des paramètres binaires du modèle.

Ce modèle a été étendu initialement pour représenter l'influence d'électrolytes forts sur les équilibres de solvants purs et de mélanges de solvants. La représentation des coefficients d'activité moyens des espèces ioniques, et l'activité de l'eau dans des solutions binaires d'électrolytes forts est satisfaisante [39]. L'inconvénient de ce modèle est que le terme *UNIQUAC* fait intervenir beaucoup de paramètres binaires, dont certains dépendent de la température.

Références bibliographiques du 3^{ème} chapitre

- [1] S. Ghizellaoui, étude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique « liquide-liquide », Thèse de Doctorat, université de Constantine, 2012.
- [2] N. Boukhalfa, "Validation d'un modèle thermodynamique pour les électrolytes dans des solutions aqueuses et mélange de solvants ". Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2006.
- [3] W. M. Latimer, K. S. Pitzer, and C. M. Slansky, "The free energy of hydration of gaseous ions, and the absolute potential of the normal calomel electrode," Journal of Chemical Physics, vol. 7, no. 2, pp. 108–111, 1939.
- [4] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. DeAzevedo, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Prentice-Hall Inc, Third edition, New Jersey (1999).
- [5] M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer, Chimie des solutions, Edition Technique & Documentation Lavoisier, Paris (1990)
- [6] L. Schuffenecker, B. Proust, G. Scacchi, J. F. Foucaut, L. Martel, M. Bouchy. Thermodynamique et cinétique chimiques (Collection: Info-Chimie) Edition Technique & Documentation Lavoisier, Paris (1991)
- [7] S. H. Lee, J. C. Rasaiah ; Molecular dynamics simulation of ion mobility. J. Phys. Chem., 100.1996.
- [8] B. Hribar, N. T. Southall, V. Vlachy, K. A. Dill, How Ions Affect the Structure of Water. Am. Chem. Soc. 2002, 124.
- [9] R. Inchekel, « Développement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures ». Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [10] P.S. Albright, J. W. Williams, Trans. Faraday Soc. 1937, 33,247.
- [11] B. Hribar, N. T. Southall, V. Vlachy, K. ADill, How Ions Affect the structure of Water. Am. Chem. Soc. 2002, 124.
- [12] S. H. Lee, J. C. Rasaiah, Molecular dynamics simulation of ion mobility. J. Phys. Chem. 1996, 100.
- [13] V. Z. Rothmund, Phys. Chem. Stoechiom. Verwandts shaftsl.1900, 33, 401, Cf. Glasstone, S.; Pound, A.J.Chem.Soc.1925, 127, 2660.
- [14] A. Aidaoui, Etude Expérimentale et Modélisation de l'effet du sel sur l'équilibre liquide- liquide des systèmes ternaires (Eau + Acide Acétique + Solvant), Thèse de Doctorat, université Biskra, 2018.
- [15] P. Debye, J. McAulay, Phys. Z. 1925, 26, 22.
- [16] J. A.V.Buter, J. Phys. Chem. 1929, 33, 1015.
- [17] P.Z. Debye, Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsl.1927, 130, 56.
- [18] H. Z. Euler, Phys. Chem., 31 :360, 1899.
- [19] G. Tammann and W. Hesse. "Die abhängigigkeit der viscositätvon der temperatur bieunterkühltenflüssigkeiten." Z. Anorg. Allg. Chem., 156, 245–257, 1926
- [20] W. F. McDevit, F. A. Long, J. Am. Chm. Soc. 1952,74,1773.
- [21] H. R. Kruyt et C. Robinson, Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 29:1244, 1926.
- [22] C. Treiner, Can. J. Chem., 59:2518, 1981.
- [23] J. E. Desnoyers, G. E. Pelletier et C. Jolicoeur, "Salting-in by quaternary ammonium salts". Canadian Journal of Chemistry, volume 43, 1965.

- [24] H. P. Meissner, C.A. Stokes, C. M. Hunter et G. H. Morrow, "Solvent dehydration by salting-out" .Ind. Chem., 36:317, 1994.
- [25] O.L. María del Mar, " Estudio de la Problemática de la Determinación Experimental, Interpretación y Correlación de Datos de EQUILIBRIO Liquido-Liquido-Solido y Propuesta de una Metodología Adecuada ». Thèse de Doctorat, Université Alicante, Espagne, 1996.
- [26] J. Z. Setschenow, Physik. Chem. 1889, 4, 117.
- [27] P. Debye et E. Hückel, Phys. Z., 25 :97,1924.
- [28] G. Maurer, Electrolyte Solutions. Fluid Phase Equilibria, 13:269, 1983.
- [29] H. Planche et H. Renon, "Mean Spherical Approximation Applied to a Simple but Non Primitive Model of Interaction for Electrolyte Solutions and Polar Substances". J. Phys. Chem., 85 (25): 3924-3929, 1981.
- [30] F. X. Ball, W. Fürst et H. Renon, "Representation of Deviation from Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model". AIChE Journal, 31 (8): 1233-1240,1985.
- [31] E. A. Guggenheim et J. C. Turgeon, « Specific Interactions of Ions ». Trans. Faraday. Soc., 51:747, 1955.
- [32] I. A. Bouraqadi, « Extraction Par Solvant : Étude et Modélisation du Système Tributylphosphate - Acides Monocarboxyliques », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [33] K. S. Pitzer, Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations, Chem. Phys., 2 (1973) 268.
- [34] K.S.Pitzer, G.Mayorga, Thermodynamics of Electrolytes II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with one or Both Ions Univalent, Phys. Chem., 3 (1974) 539.
- [35] N. Bourayou, « Etude Expérimentale de l'effet du sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles ». Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2011.
- [36] D. M. Austgen, "Model of Vapour-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation ". Ind. Eng. Chem. Res., 28: 1060, 1989.
- [37] J. L. Cruz et H. Renon, "A new Thermodynamics Representation of Binary Electrolytes Solutions non Ideality in the Whole range of Concentration ". AIChE, 24: 817, 1978.
- [38] C. Christensen, B. Sander, A. Fredenslung et P. Rasmussen, "Toward the Extension of UNIQUAC to Mixtures with Electrolytes ". Fluid Phase Equilibria, 13: 297, 1983.
- [39] B. Sander, A. Fredenslung et P. Rasmussen, "Calculations of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation". Chemical Engineering Science, 41(5): 1171-1183, 1986.

Chapitre IV

OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INTERACTIONS DES MODELES THERMODYNAMIQUES

Au sommaire de ce chapitre

IV. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INTERACTIONS DES MODELES THERMODYNAMIQUES

IV.1. INTRODUCTION

IV.2. LE RESEAU DE NEURONES ARTIFICIELS (ANN)

IV.2.1. Présentation et historique

IV.2.2. Neurone biologique

IV.2.3. Neurone artificiel (formel)

IV.2.4. Réseaux de neurones

IV.2.4.1. Définition

IV.2.4.2. Architecture des réseaux de neurones

IV.2.4.3. Choix de réseau de neurones artificiels

IV.3. ELEPHANT HERDING OPTIMIZATION ALGORITHM(EHA)

IV.3.1. Origine et principe

IV.3.2. Description de la méthode EHA

IV.3.3. Sélection des variantes

IV.3.4. Avantages et Applications de la méthode EHA

IV.4. CONCLUSION

Références bibliographiques de 4^{ème} chapitre

Résumé :

Ce chapitre décrit les méthodes d'optimisation utilisées pour minimiser la fonction objective afin de déterminer les paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques utilisées pour calculer les données d'équilibre pour tous les systèmes étudiés dans ce travail.

IV. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INTERACTIONS DES MODELES THERMODYNAMIQUES

IV.1. INTRODUCTION

Les métaheuristiques sont des méthodes d'optimisation les plus utilisées dans la littérature. Plusieurs métaheuristiques ont été développées citant par exemple : les algorithmes génétiques, la colonie de fourmis, l'optimisation par essaims particulaires (*PSO*) et de nouvelles méthodes sont présentées chaque année.

La détermination des paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques n'est pas facile et nécessite des méthodes d'optimisation assez robustes capables de mener vers des solutions assez précises. Par conséquent dans le cadre de cette thèse, deux méthodes d'optimisation sont utilisées qui sont : le *réseau de neurones artificiels (ANN)* et une nouvelle méthode nommée *Elephant Herding Optimization Algorithm (EHA)*.

IV.2. LE RESEAU DE NEURONES ARTIFICIELS (ANN)

Les réseaux de neurones connaissent depuis quelques années un succès croissant dans divers domaines des sciences de l'ingénieur ; celui du génie des procédés n'échappe pas à cette règle. Malheureusement, la littérature fourmille d'exemples où la mise en œuvre des réseaux de neurones relève plus de la recette que d'une approche raisonnée. De plus, les connotations biologiques du terme « réseaux de neurones », et l'utilisation du terme d'apprentissage, ont introduit une grande confusion ; elles ont conduit à relier abusivement les réseaux de neurones à l'intelligence artificielle. Or l'intérêt des réseaux de neurones, dans le domaine des sciences de l'ingénieur, ne doit rien à la métaphore biologique : il est uniquement dû aux propriétés mathématiques spécifiques de ces réseaux.

Les réseaux de neurones ont prouvé leur efficacité dans plusieurs domaines : tels que le génie chimique, le traitement du signal, l'identification paramétrique, la commande des procédés non linéaires, l'estimation et la détection des défauts. [1]

IV.2.1. Présentation et historique

L'évolution technologique durant les dernières années a permis aux scientifiques et aux chercheurs d'élaborer et de perfectionner des méthodes pour différents domaines [2]. Les méthodes connexionnistes ont été initialisées à l'ère de la cybernétique.

L'objectif des chercheurs était de construire une machine capable de reproduire le plus fidèlement possible certains aspects de l'intelligence humaine. Dès 1943, *Mac Culloch & Pitts* [3] ont proposé des neurones formels mimant les neurones biologiques et capables de mémoriser des fonctions booléennes simples [4]. Les réseaux de neurones formels sont à l'origine d'une tentative de modélisation mathématique du cerveau humain. Ils présentent un modèle assez simple pour les neurones et explorent les possibilités de ce modèle [5]. Ils sont conçus pour reproduire certaines caractéristiques des mémoires biologiques par le fait qu'ils sont :

- Massivement parallèles;
- Capables d'apprentissage;
- Capables de mémoriser l'information dans les connexions interneurones ;
- Capables de traiter des informations incomplètes [4].

IV.2.2. Neurone biologique

Les neurones, au nombre d'une centaine de milliards, sont les cellules de base du système nerveux central. Chaque neurone reçoit des influx nerveux à travers ses dendrites (récepteurs), les intègre pour en former un nouvel influx nerveux qu'il transmet à un neurone voisin par le biais de son axone (émetteur). [6]

Le neurone biologique (Figure IV-1) comprend [4] :

- ✓ Les dendrites, qui sont les récepteurs principaux du neurone, captant les signaux qui lui parviennent.
- ✓ Le corps cellulaire (ou soma), qui fait la somme des influx qui lui parviennent ; si cette somme dépasse un certain seuil, il envoie lui-même un influx par l'intermédiaire de l'axone.
- ✓ L'axone, qui permet de transmettre les signaux émis par le corps cellulaire aux autres neurones.
- ✓ Les synapses, qui permettent aux neurones de communiquer avec les autres via les axones et les dendrites.

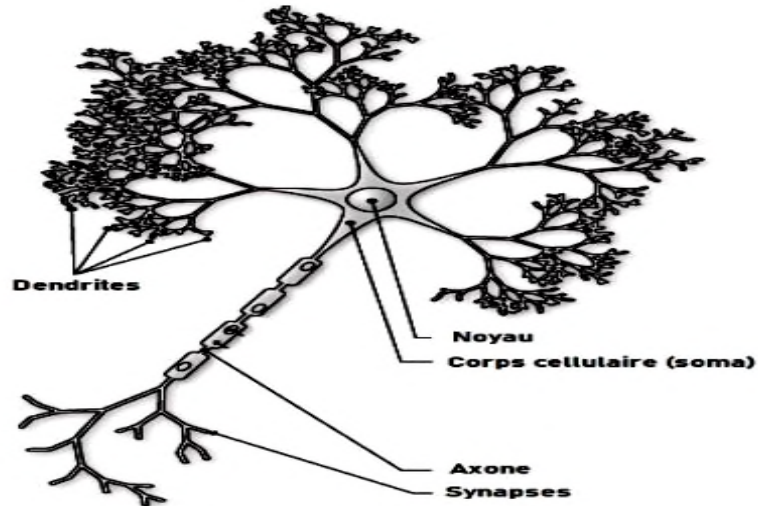


Figure (IV-1): Neurone biologique [6]

IV.2.3. Neurone artificiel (formel)

C'est l'élément de base d'un réseau de neurones [4]. Par définition, un neurone formel est une fonction algébrique non linéaire et bornée, dont la valeur dépend de paramètres appelés coefficients ou poids [7].

Un neurone lorsqu'il est activé, effectue la somme de ses entrées ($x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$), préalablement pondérées par leur coefficient synaptique w_i , et applique la fonction d'activation au résultat $f(y)$, pour déterminer sa valeur de sortie y [8].

$$y = \sum_{i=0}^n w_i x_i = \sum_{i=1}^n w_i x_i + \theta \quad (\text{IV-1})$$

$$z = f(y) \quad (\text{IV-2})$$

Où :

$\theta = w_0$: le seuil (ou biais) propre au neurone qui est un nombre réel et qui représente la limite à partir de laquelle le neurone s'activera. Ce seuil peut jouer le rôle de poids de la connexion qui existe entre l'entrée fixée à "+1" et le neurone [9].

La figure (IV-1) résume la composition d'un neurone artificiel :

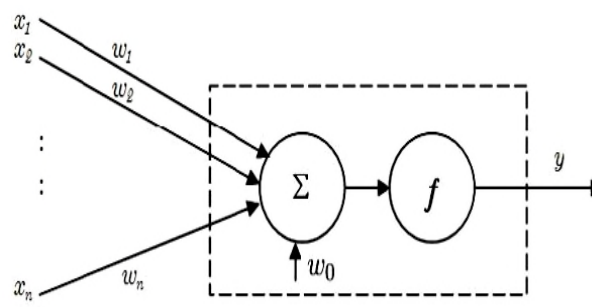


Figure (IV-2) : Structure d'un neurone artificiel [4]

Le tableau (IV-1) et la figure (IV-3) montre l'analogie entre le neurone biologique et le neurone formel

Tableau (IV-1): Analogie entre le neurone biologique et le neurone formel [10]

<i>Neurone artificiel</i>	<i>Neurone biologique</i>
Signal d'entrée	Dendrites
Fonction d'activation	Soma
Signal de sortie	Axones
Poids de connexion	Synapses

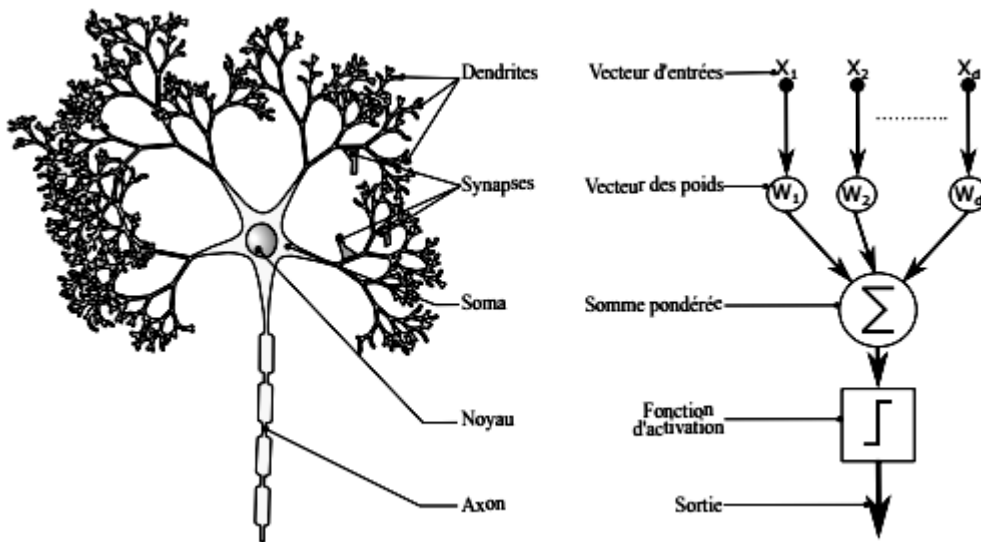
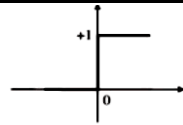
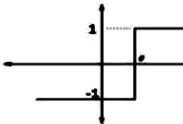
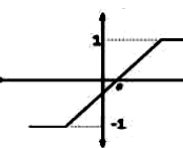
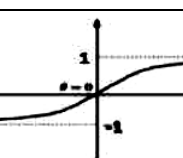
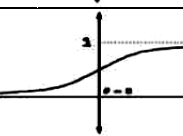


Figure (IV-3) : Mise en correspondance neurone biologique / neurone artificiel. [11]

Dans le neurone de *McCulloch & Pitts*, la fonction d'activation f est du type fonction à seuil prenant les valeurs 0 ou 1. Le seuil de déclenchement est en général provoqué par une entrée inhibitrice x_0 , parfois appelée biais [4]. Les fonctions d'activation les plus utilisées sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau (IV-2): Fonctions de transfert $z = f(y)$ [9]

Nom de la fonction	Relation d'entrée/sortie	Graphe
<i>Seuil</i>	$z = 0 \text{ si } y < 0$ $z = 1 \text{ si } y \geq 0$	
<i>Signe</i>	$z = -1 \text{ si } y < 0$ $z = 1 \text{ si } y \geq 0$	
<i>Linéaire saturée</i>	$z = 0 \text{ si } y < 0$ $z = y \text{ si } 0 \leq y \leq 1$ $z = 1 \text{ si } y > 1$	
<i>Tangente Hyperbolique</i>	$Z = \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}}$	
<i>Sigmoïde</i>	$Z = \frac{1}{1 + \exp^{-y}}$	

La fonction d'activation (la fonction de transfert) joue un rôle très important dans le comportement du neurone. Elle a comme paramètre la somme pondérée des entrées ainsi que le seuil d'activation. La nature de cette fonction diffère selon le réseau. [5]

IV.2.4. Réseaux de neurones

IV.2.4.1. Définition

Haykin offre la définition suivante d'un réseau de neurones [12, 13] :

Un réseau de neurones est un processeur distribué massivement parallèle qui a une propension naturelle pour emmagasiner la connaissance expérimentielle et à la rendre disponible pour utilisation ultérieure. Il ressemble au cerveau selon deux aspects :

1. La connaissance est acquise par le réseau à travers un processus d'apprentissage.
2. Les forces de connexion interneurones appelées poids synaptiques sont utilisées pour l'emmagasinage de l'information.

IV.2.4.2. Architecture des réseaux de neurones

Un réseau de neurones est constitué de plusieurs couches de neurones connectées entres

elles : la couche d'entrée (*Input Layer*) récolte d'abord ses informations à partir de capteurs

disposés en dehors du réseau puis transmis l'information sur la couche suivante qui est elle-même connectée à une autre couche, et ainsi de suite jusqu'à la couche de sortie (*Output Layer*). Les couches trouvées entre celles d'entrée et de sortie sont appelées les couches cachées (*Hidden Layers*). Chaque couche i est ainsi composée d'une quantité n_i de neurones connectés en entrée sur les $n_i - 1$ neurones de la précédente couche. Ces connexions entre les neurones sont souvent appelées synapses. Un réseau de neurone se présente comme suit : [9]

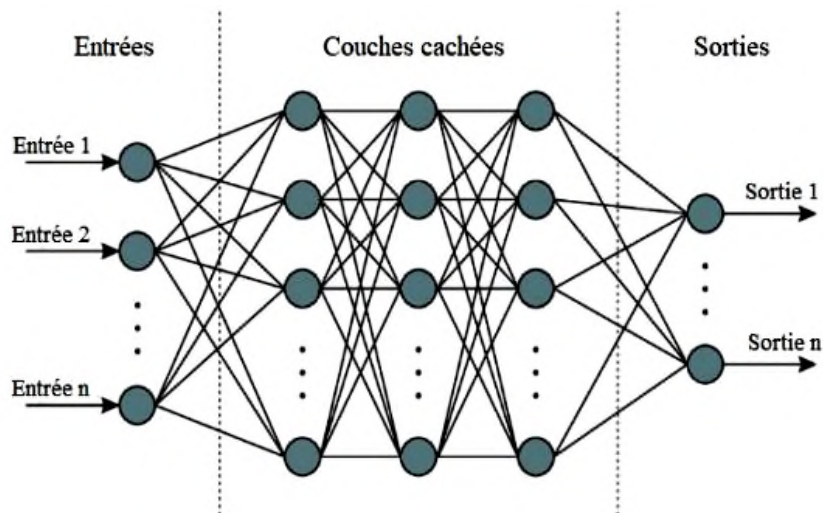


Figure (IV-4) : Architecture d'un réseau de neurones [13]

Une couche est un ensemble de neurones n'ayant pas de connexion entre eux, le nombre de ses couches définit le type de réseau.

A. Perceptron Monocouche

Le Perceptron, probablement le plus ancien modèle de calcul neuronal, est inventé par *F. Rosenblatt* et date de 1958 [14], il est considéré comme un des algorithmes d'apprentissage supervisé les plus simple pour la classification binaire. Ce réseau neuronal contient une seule couche d'entrée et un nœud de sortie. D'autre part, il est la première application reconnue du principe des réseaux neuronaux introduits par *Pitts & McCulloch* en 1943.

Il existe plusieurs types de Perceptron, toutefois sous sa version la plus simple, il est conçu à partir d'une seule couche constituée d'un unique neurone connecté à n entrées [9] :

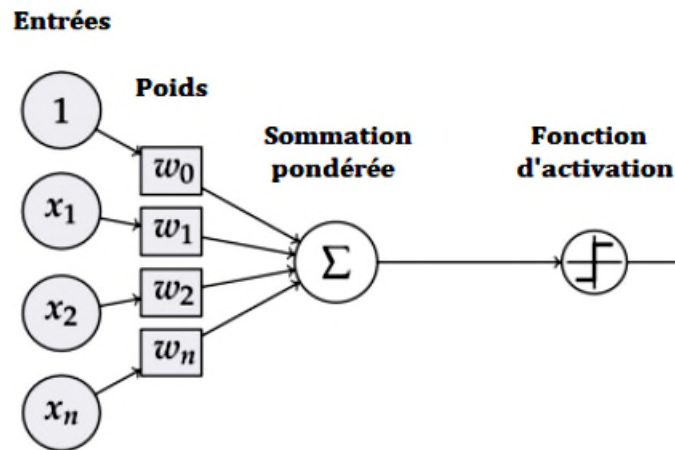


Figure (IV-5) : Perceptron monocouche [13]

B. Perceptron Multi-couche

Les réseaux neuronaux multicouches *MLP* contiennent plus d'une couche de calcul. Contrairement au perceptron dont la couche de sortie est la seule couche effectuant les calculs qui sont complètement visibles pour l'utilisateur. Les réseaux multicouches contiennent plusieurs couches de calcul. Les couches intermédiaires supplémentaires (entre l'entrée et la sortie) sont appelées couches cachées car les calculs effectués ne sont pas visibles pour l'utilisateur : [15]

- + La couche d'entrée est composée de neurones qui lisent les composantes d'un vecteur et envoient l'information aux neurones de la première couche cachée.
- + Chaque neurone d'une couche cachée fait une moyenne pondérée des informations reçues et réémet aux neurones de la couche suivante cette information moyenne modifiée par une fonction d'activation.
- + Plusieurs couches cachées peuvent se succéder, chacune étant constituée d'un certain nombre de neurones connectés aux neurones de la couche précédente.
- + Enfin, la dernière couche émet le vecteur ou le scalaire de sortie du réseau. Sa nature exacte dépend du problème traité (classification ou régression). L'architecture spécifique des réseaux de neurones multicouches est un réseau à propagation directe (feed-forward neural network), car l'information se propage de la couche d'entrée à la couche de sortie :

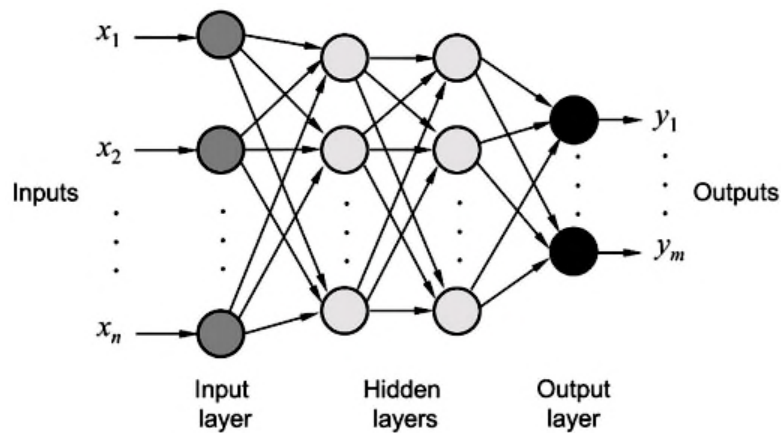


Figure (IV-6) : Structure de *PMC* «*feed-forward*» [16]

IV.2.4.3. Choix de réseau de neurones artificiels

Il existe plusieurs modèles de réseau de neurones artificiels. Chaque modèle est caractérisé par son architecture, son traitement et sa règle d'apprentissage. Pour choisir le modèle le plus adapté à une application définie, il faut prendre en compte différents paramètres, parmi lesquels nous citons :

- ▲ La fonction désirée (classification, prédiction, diagnostic ou reconnaissance).
- ▲ La nature des données à traiter. Ces données peuvent être de nature dynamique, statique ou aléatoire et peuvent avoir différentes formes.
- ▲ Ressources matérielles et/ou logicielles disponibles pour l'implémentation du réseau.
- ▲ Contraintes temporelles généralement liées à des applications temps réel.
- ▲ Les efforts de préparation de la base d'apprentissage ainsi que de la base de tests et validation en cas de besoin.
- ▲ Délais d'apprentissage correspondant au temps nécessaire avant de considérer le réseau comme expert et commencer la décision. [11]

IV.3. ELEPHANT HERDING OPTIMIZATION ALGORITHM (*EHA*)

(*EHA*) est une nouvelle méthode qui a été développée par (Wang & al.)[17]. Elle est inspirée du phénomène d'élevage sur les groupes d'éléphants.

IV.3.1. Origine et principe

Les éléphants sont parmi les mammifères les plus grands dans la nature, qui sont rangés en 2 grandes catégories : les éléphants d'Afrique et les éléphants d'Asie. Malgré leur différence d'origine et d'apparence, la vie sociale des deux catégories est similaire : Les éléphants sont

répartis dans des troupes ou clans qui sont de petits groupes composés généralement d'une dizaine d'éléphantes et de jeunes éléphanteaux qui sont guidés par une femelle nommée matriarche ou matrone. Après la maturité des mâles (le grandissement), ils quittent leur groupe mais restent en contact avec les autres éléphants de groupe par des vibrations de basse fréquence. [18]

L'optimisation par l'élevage des éléphants (*Elephant Herding Optimization Algorithm (EHA)*) est inspirée de la vie sociale des éléphants, en respectant les règles suivantes : [17]

1. Un éléphant représente une solution (individu) candidate.
2. La population des éléphants est décomposée en plusieurs clans, dont chacun contient un nombre fixe d'éléphants.
3. Chaque clan est guidé par une matrone qui correspond à sa meilleure solution.
4. Tout éléphant autre que la matrone la suit.
5. Un nombre fixe des mâles éléphants se séparent de leur clan pour vivre seul (1 par clan), ce sont représentés par les mauvaises solutions du clan.

A partir de ces règles, la métaheuristique *EHA* est décomposée en trois parties :

- a. **Phase d'initialisation** : dans cette phase, la méthode initialise la population et les différents paramètres (illustrés dans le tableau 1).
- b. **Phase de mise à jour** : simule le mouvement des groupes sous la direction de la matrone (femelle), et la croissance des éléphanteaux.
- c. **Phase de séparation** : simule la séparation des mâles de leur clan une fois matures.

La figure (IV-7) illustre les deux phases de séparation et de mise à jour sur différents clans d'éléphants.

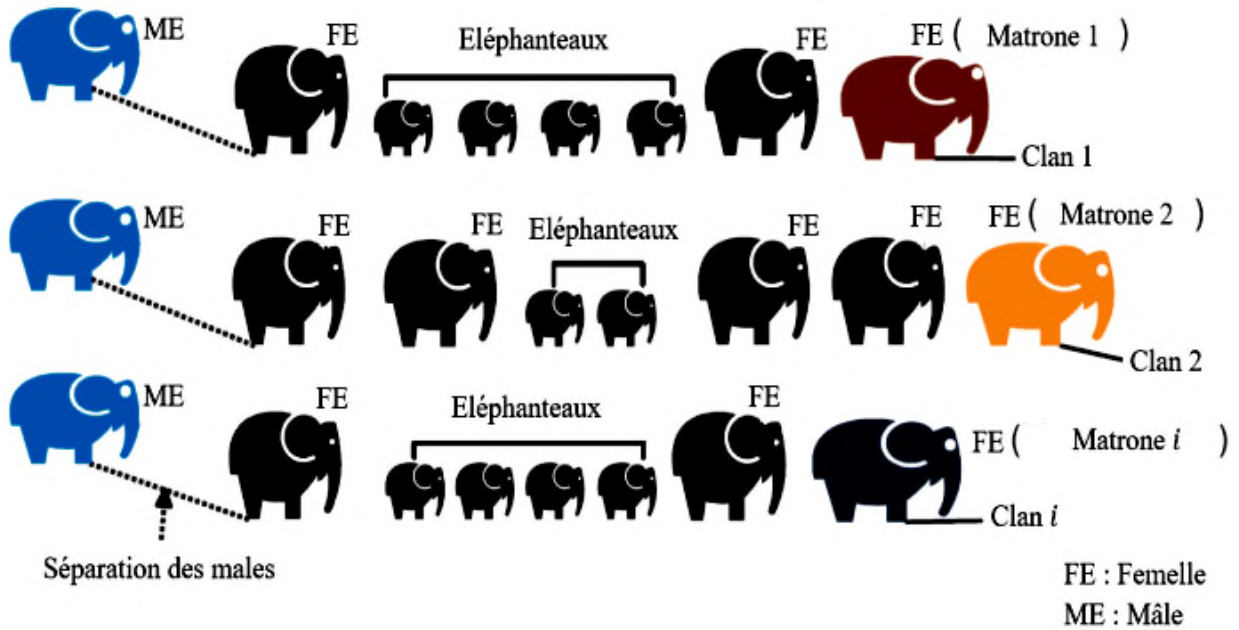


Figure (IV-7) : Les phases de mise à jour et de séparation sur les clans des éléphants [19]

IV.3.2. Description de la méthode *EHA* [19]

Les différentes étapes de la métaheuristique *EHA* sont résumées dans l’algorithme 1 (*Annexe I*). Les différentes notations utilisées pour cet algorithme et sa description sont regroupées dans le tableau 1 (*Annexe I*).

La méthode *EHA* selon les différentes étapes illustrées par l’algorithme 1 se déroule comme suit :

► **Etape d’initialisation** : Dans cette étape les paramètres de la méthode sont initialisés ainsi que la population initiale est générée. Cette génération se fait d’une manière aléatoire, dont chaque individu (éléphant) est produit entre les valeurs de deux indices x_{min} et x_{max} en utilisant l’équation suivante :

$$x := x_{min} + (x_{max} - x_{min}) \odot rand(D) \quad (IV-3)$$

$rand(D)$ permet de générer un vecteur de D éléments qui sont générés d’une manière aléatoire uniforme sur l’intervalle $[0, 1]$, l’opérateur \odot est définie par :

$$\forall x, y \text{ avec } x = (x_i)_{i=1}^D, y = (y_i)_{i=1}^D : x \odot y = (x_i \cdot y_i)_{i=1}^D \quad (IV-4)$$

Chaque solution générée est évaluée par la fonction objective du problème d’optimisation étudié.

► **Etape de processus** : à chaque itération t , la population est triée d’une manière ascendante en fonction de la fitness de ces individus. Ensuite, la population triée est divisée

en des clans (groupes) de taille G_{size} , plusieurs méthodes de division peuvent être utilisées mais celle utilisée lors de l'implémentation de cette méthode est illustrée dans l'algorithme 2 (ANNEXE I) :

Cette division se fait d'une manière que le clan i contient les individus d'indices $I_i = \{i + |G| * q, q = 1, \dots, G_{size} - I\}$ de la population après le tri, ceci permet de rassurer que la population dans les groupes soit aussi triée.

Les phases de mise à jour et de séparation se font pour chaque clan. La mise à jour des positions des éléphants est réalisée à travers la stratégie suivante :

▲ Si la solution est la meilleure dans ce clan alors nous appliquons l'équation 1.3 avec β un facteur entre 0 et 1.

$$x_{i,j} := \beta \times \bar{G}_i^t \quad (\text{IV-5})$$

▲ Sinon si la solution n'est pas la mauvaise, elle est modifiée par la formule 1.4 avec α un facteur entre 0 et 1.

$$x_{i,j} := x_{i,j} + \alpha \times (x_{best} - x_{i,j}) \times rand(D) \quad (\text{IV-6})$$

La séparation concerne seulement l'individu (éléphant) du clan avec le mauvais fitness. Ce dernier est remplacé par un autre généré aléatoirement en utilisant l'équation (IV-3).

La méthode *EHA* implémente aussi une stratégie d'élitisme sur laquelle les E mauvaises solutions de la génération $t+1$ sont remplacées par les E meilleures solutions de la génération t de population, afin de mieux les exploiter.

➤ **Etape de Sortie** : L'algorithme se termine après un nombre d'itération égale à T_{max} et la meilleure solution trouvée $g^{T_{max}}$ est sortie.

IV.3.3. Sélection des variantes

Après le développement de la méthode *EHA* et grâce à la simplicité et l'efficacité de cette méta-heuristique, plusieurs variantes ont été créées afin d'améliorer sa performance. Ces variantes peuvent être classées en deux catégories : [20]

1. La classe simple : Dans cette classe, l'amélioration est faite à travers une ou plusieurs modifications sur le processus interne. Cette modification peut être le changement des équations de mise à jour ou de séparation, l'introduction des méthodes d'amélioration de génération de solutions, etc.
2. La classe hybride : Cette classe regroupe les variantes résultantes d'une combinaison d'une ou plusieurs méta-heuristiques avec la méthode de base *EHA*.

IV.3.4. Avantages et Applications de la méthode EHA

La méthode *EHA* se caractérise par un processus simple et un petit nombre de paramètres (si on n'inclut pas les contraintes sur la population, les paramètres sont les deux facteurs α et β). La méthode comporte les deux types de recherches dans les métaheuristiques, la recherche locale où les éléphants d'un clan suivent la matrone et la recherche globale par la phase de séparation. [21]

L'étude de comportement de la méthode *EHA* est difficile dont il n'y a pas des résultats concernant la satisfaction des conditions de convergence globale. La phase d'élitisme garantit que les solutions ne se dégradent pas au cours des itérations mais ne garantit pas la détection de la solution optimale. Cette méta-heuristique et même si la convergence globale n'est pas prouvée, est appliquée dans plusieurs domaines, puisqu'elle a prouvé son efficacité pour la résolution de plusieurs problèmes d'optimisation. La figure (IV-7) résume les différentes applications de la méthode *EHA*. [22]

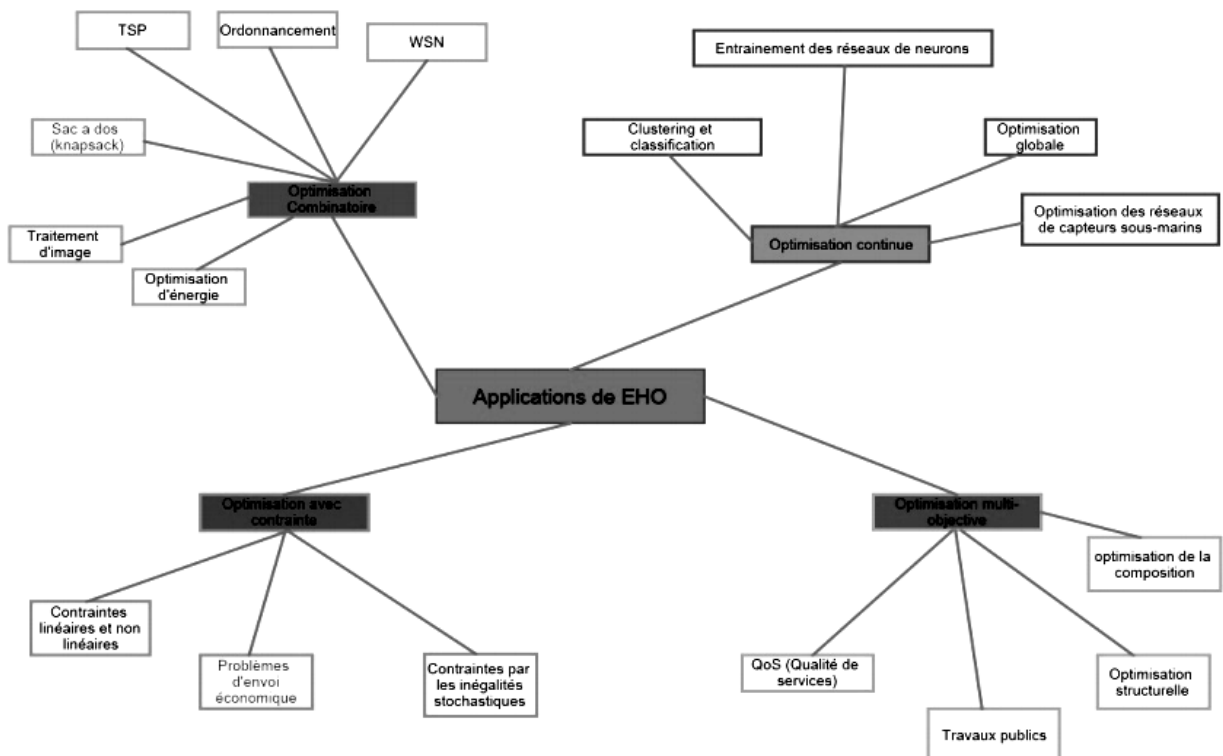


Figure (IV-8) : Quelques applications de la méta-heuristique *EHA*

IV.4. CONCLUSION

L'optimisation est une tâche prépondérante de fait qu'elle nous permet de réduire considérablement le temps d'exécution, maximiser le gain et minimiser le coût. Les méta-heuristiques sont parmi les outils d'optimisation qui ont prouvé leur efficacité.

Références bibliographiques du 4^{ème} chapitre

- [1] N. MESSIKH, application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'extraction liquide- liquide du phénol, Annaba 2008.
- [2] C. Touzet « les réseaux de neurones artificiels, introduction au connexionnisme» cours, exercice et travaux pratiques, paris, juillet 1992.
- [3] W. S. McCulloch, W. Pitts, A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity, Bulletin of Math. Biophysics, vol.5, pp. 115-133, (1943).
- [4] P. Borne, M. Benrejeb, J. Haggège. « Les réseaux de neurones présentation et applications » édition Technip 2007.
- [5] F. Sorin, L. Broussard, P. Roblin ,« Régulation d'un processus industriel par réseaux de neurones », Techniques de l'Ingénieur, traité Informatique industrielle (2001).
- [6] B. Guillaume « Contrôle sensori-moteur par réseaux neuromimétiques modulaires - Approche pour le pilotage réactif en atelier flexible-» Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon ,1995.
- [7] G. Idiou, « Régression et modélisation par les réseaux de neurones ». magister Université de Constantine, 2009.
- [8] G. Dreyfus. « Les Réseaux De Neurones ». École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI), Laboratoire d'Électronique.1998
- [9] F. Tschirhart. « Réseaux De Neurones Formels Appliqués A L'intelligence Artificielle Et Au Jeu ». Ecole Supérieure De Génie Informatique, paris 2009.
- [10] E. M. Brakni. « Réseaux De Neurones Artificiels Appliqués A La Méthode Electromagnétique Transitoire Infini TEM ». Université de Québec en Abitibi-Témiscamingue, 2011.
- [11] M. Abadi, Réalisation d'un réseau de neurones "SOM" sur une architecture matérielle adaptable et extensible à base de réseaux sur puce "NoC", thèse Doctorat, Université de Lorraine. 2018.
- [12] S. Haykin, "Neural networks-a comprehensive foundation", Prentice-Hall, New York, 1999.
- [13] E. Larouche. « exploration de différentes architectures de réseaux de neurones pour la prédiction de la glace atmosphérique sur les conducteurs des réseaux électriques».université du Québec, 2002.
- [14] D. Graupe. Principles of artificial neural networks. Advanced Series in Circuits and Systems, 3rd Edition.
- [15] M^{ed}. Y. AMMAR, mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition batch/continu. doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse. 2007
- [16] A. Pouliakis et al. «Artificial Neural Networks as Decision Support Tools in Cytopathology: Past Present and Future »Biomed Eng Comput Biol. 2016.
- [17] G. G. Wang, D. Suash, L.D.S. Coelho, Elephant Herding Optimization, 3rd International Symposium on Computational and Business Intelligence(ISCBI), 2015.
- [18] R. Sukumar, (1992). *The Asian Elephant : Ecology and Management*. Cambridge University.

- [19] H. Moayedi, M. A. Mu'azu, L. K. Foong, Novel warm-based approach for predicting the cooling load of residential buildings based on social behavior of elephant herds. *Energy and Buildings*, (2020). 206, 109579.
- [20] N. K. Meena, S. Parashar, A. Swarnkar, N. Gupta, & K. R. Niazi, Improved Elephant Herding Optimization for Multi objective der Accommodation in Distribution Systems. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 14(3) (2018), 1029-1039.
- [21] E. Tuba, R. Capor-Hrosik, A. Alihodzic, R. Jovanovic, M. Tuba, Chaotic elephant herding optimization algorithm. SAMI 2018 - IEEE 16th World Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics Dedicated to the Memory of Pioneer of Robotics Antal (Tony) K. Bejczy, Proceedings, 2018-Febru, 213-216.
- [22] J. Li, H. Lei, A. H. Alavi, G. G. Wang, Elephant herding optimization: Variants, hybrids, and applications. *Mathematics*,(2020a). 8(9).

Chapitre V

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

Au sommaire de ce chapitre

V. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

V.1. PRODUITS CHIMIQUES UTILISÉS

V.1.1. Systèmes *Eau-Butanone-Sels*

V.1.2. Systèmes *Eau-NNdiméthylacétamide- (Penanol-1/Hexanol-1)*

V.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

V.2.1. Construction des courbes d'étalonnage

V.2.2. Construction des droites d'équilibre (tie-lines)

V.3. PARAMETRES DE SUIVI DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

V.3.1. Traitement empirique des données d'équilibre

V.3.2. Corrélation de *Setschenow*

Références bibliographiques du 5^{ème} chapitre

Résumé :

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour les différents systèmes binaires (Eau / Butanone) en présence de trois sels monovalents (NaCl, KCl et LiCl) et ternaires (Eau / N,N -Diméthylacétamide / 1-Pentanol) et (Eau / N,N -Diméthylacétamide / 1-Hexanol) à deux températures. La détermination des données d'équilibre liquide-liquide du système ternaire a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CPG), par contre, pour le système binaire a été réalisée par le réfractométrie, par le biais des courbes d'étalonnage donnant l'indice de réfraction pour différentes compositions des solutions considérées à différents pourcentages de sel. Ceci a permis de mesurer et aussi comparer l'effet de différents sels sur la miscibilité du système considéré.

V. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

V.1. PRODUITS CHIMIQUES UTILISÉS

Pour tous les systèmes étudiés le diluant choisis est de l'*Eau distillée*. En raison de sa grande affinité et miscibilité.

V.1.1. Systèmes *Eau-Sels-Butanone*

♣ *Le soluté :*

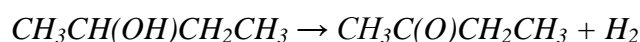
Le tableau ci-dessous rassemble certaines caractéristiques des sels utilisés ainsi que leur source et leur degré de pureté et certaines de leurs propriétés physiques telles que la masse molaire et la solubilité.

Tableau (V-1) : Caractéristiques des sels utilisés

Caractéristiques substance	Symbole	Pureté (%)	Provenance	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)
<i>Chlorure de Sodium</i>	<i>NaCl</i>	99,5	BIOCHEM Chemopharma	58,5	385.5
<i>Chlorure de Potassium</i>	<i>KCl</i>	99,5	BIOCHEM Chemopharma	74,5	340
<i>Chlorure de Lithium</i>	<i>LiCl</i>	99,0	BIOCHEM Chemopharma	42,394	769

♣ *Le solvant :*

La *Butanone* est un liquide limpide, incolore, volatil, dont l'odeur forte et plutôt sucrée rappelle celle de l'acétone et peut être détectée dès 5,4 ppm. Elle est très soluble dans l'eau et miscible à de nombreux solvants organiques usuels, *éthanol* et *étherdiéthylique* notamment. Une des voies de synthèse de la *Butanone* est l'oxydation du *butan-2-ol* en utilisant un catalyseur basé sur le cuivre, le zinc ou le bronze.



Dans les conditions normales d'emploi, la *Butanone* est un produit chimiquement stable. Elle peut cependant réagir avec les oxydants puissants, comme les acides *chromique* et *nitrique*, ou les *peroxydes*, notamment le *peroxyde d'hydrogène* et l'*ozone*. L'oxydation de la *Butanone* peut conduire à la formation de *peroxydes* en cas de stockage prolongé.

La réaction du *t-butoxyde de potassium* solide avec une petite quantité de *Butanone* liquide ou sous forme vapeur peut donner lieu à une inflammation en moins d'une minute. La substance peut également réagir violemment avec les hydrocarbures *halogénés* (par exemple le *chloroforme*) en présence d'une base forte (comme la *soude* ou l'*hydroxyde de potassium*). La *Butanone* n'est pas corrosive pour les métaux mais attaque le *cuivre* en présence d'*acétylène* et de certaines matières plastiques.

La *Butanone* est principalement utilisée comme :

- ▣ solvant dans la fabrication d'adhésifs et de revêtements (en particulier *vinyles*, *nitrocellulosiques* et *acryliques*) ;
- ▣ agent de déparaffinage des huiles minérales ;
- ▣ agent d'extraction de produits alimentaires ;
- ▣ intermédiaire de synthèse. [1]

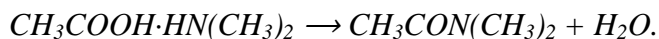
Les différentes caractéristiques physiques de *Butanone* sont regroupées dans le tableau (V-2)

V.1.2. Systèmes *Eau-NNdiméthylacétamide- (Penanol-1/Hexanol-1)*

Le soluté :

Le *diméthylacétamide*, ou *DMAc*, est un composé chimique qui se présente comme un liquide huileux incolore à jaunâtre et couramment utilisé comme solvant polaire en synthèse organique (voir tableau IV-2). Il est miscible avec la plupart des autres solvants, bien qu'il soit peu soluble dans les hydrocarbures aliphatiques. Il est produit généralement en faisant réagir de $(CH_3CO)_2O$ ou de CH_3COOH avec de $HN(CH_3)_2$.

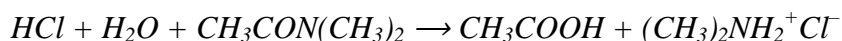
On peut également l'obtenir par déshydratation du sel d'*acide acétique* et de *diméthylamine* :



Il peut également être obtenu en faisant réagir de la $HN(CH_3)_2$ avec de CH_3COOCH_3 en présence de CH_3ONa avec libération de CH_3OH :

La séparation et la purification du produit sont réalisées à travers une distillation fractionnée dans des colonnes de rectification. Les rendements obtenus atteignent 99 % d'*acétate de méthyle* converti.

Les réactions chimiques du *diméthylacétamide* sont typiques des amides *N,N*-disubstituées. Les acides provoquent l'hydrolyse des liaisons *acyle-azote*, par exemple pour donner du $(CH_3)_2NH_2^+ Cl^-$ sous l'action de HCl :



Le *diméthylacétamide* résiste cependant aux bases, ce qui le rend utile comme solvant pour les réactions faisant intervenir des bases fortes comme *NaOH*.

Le *diméthylacétamide* est couramment utilisé :

- Comme solvant pour les fibres (*polyacrylonitrile* et *élasthane (Lycra)* par exemple)
- dans l'industrie des adhésifs.
- dans la production de médicaments et de plastifiants en tant que milieu réactionnel.
- solvants de la *cellulose* : une solution de *LiCl* dans le *diméthylacétamide* peut dissoudre la *cellulose* en donnant une véritable dispersion, c'est-à-dire une « vraie » solution, contrairement à la plupart des autres solvants.
- en chromatographie par perméation de gel pour déterminer la distribution de masse molaire d'échantillons de *cellulose*.
- comme excipient pour certains médicaments comme le *téniposide*, le *busulfan* ou encore *l'amsacrine*.

Le *diméthylacétamide* présente une faible toxicité aiguë. Une exposition chronique peut induire une *hépatotoxicité*. Il peut être incompatible avec les matériaux en *polycarbonate* ou en *acrylonitrile butadiène styrène (ABS)* ; le matériel contenant de tels matériaux, comme les seringues, peut se dissoudre au contact de *diméthylacétamide*.

♣ *Le solvant*

a. *Pentanol-1*

Est un composé chimique contenant des molécules d'*hydrogène* et de *carbone*. Il est obtenu par la fermentation de la fécule de pomme de terre ou de certaines céréales mais il peut être également obtenu par synthèse.

Il est principalement utilisé comme solvant, notamment dans l'industrie pharmaceutique. Il est très toxique et particulièrement nocif par inhalation. Les principales applications des pentanols sont les suivantes :

- Intermédiaire en synthèse organique ;
- parfums et arômes ;
- solvants dans la fabrication de résines, fluides hydrauliques. [2]

Les principales caractéristiques physico-chimiques du *Pentanol-1* sont regroupées dans le tableau (V-2)

b. *Hexanol-1*

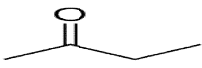
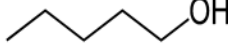

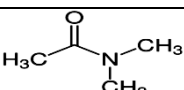
Est un alcool primaire de formule brute $C_6H_{14}O$ et est un des isomères de l'hexanol. Il s'agit d'un liquide incolore peu soluble dans l'eau mais miscible dans l'éther et dans l'éthanol. Son odeur s'apparente à celle de l'herbe coupée et est utilisée dans l'industrie de la parfumerie. L'*hexanol-1* est produit industriellement par oligomérisation de l'éthylène dans le triéthylaluminium suivie d'une oxydation de l'organométallique obtenue. Cette synthèse est inspirée des travaux du chimiste allemand *Karl Ziegler*.

Le processus donne naissance à une série d'oligomères qui sont ensuite séparés par distillation.

Une autre méthode de préparation consiste en l'hydroformylation du *pent-1-ène* suivie d'une hydrogénation de l'aldéhyde formé. Cette synthèse est utilisée industriellement pour produire des mélanges d'isomères qui constituent des précurseurs de plastifiants.[3]

Les principales caractéristiques physico-chimiques du *Hexanol-1* sont regroupées dans le tableau (V-2)

Tableau (V-2) : Caractéristiques de solvants organiques utilisés [1 à 4]

Caractéristiques	<i>Butanone-2</i>	<i>Pentanol-1</i>	<i>Hexanol-1</i>	<i>NN-diméthylacétamide</i>
Formule semi développée	$CH_3-C(O)CH_2-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2(OH)$	$CH_3-(CH_2)_4-CH_2(OH)$	$CH_3CON(CH_3)_2$
Formule développée				
Etat Physique	liquide	liquide	liquide	liquide huileux
Masse molaire (g/mol)	72,1	88.14	102.17	87.12
Densité à 20°C (g/cm³)	0,805	0,8144	0.82	0.94
Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)	275	22	5,9	miscible avec l'eau
Point de fusion (°C)	- 86	- 79	-44.6	-20
Point d'ébullition (°C)	79,6	138	157	165
Indice de réfractionη_D^{25}	1,3769	1,4080	1.4178	1.4385

V.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les compositions de la courbe binodale (droite de conjugaison) ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et sont utilisées comme courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions de différentes phases.

V.2.1. Construction des courbes d'étalonnage

Pour le système binaire, à l'aide d'une pipette on a réalisé des mélanges binaires d'eau distillée et de *Butanone* de composition bien déterminée à 25°C et on mesure l'indice de réfraction (η_D) de chaque mélange. On répète la même procédure à la température de 30°C.

On note pour chaque fois la composition et l'indice correspondants en les traçant ensuite sur un diagramme représenté sur la figure ci-dessous.

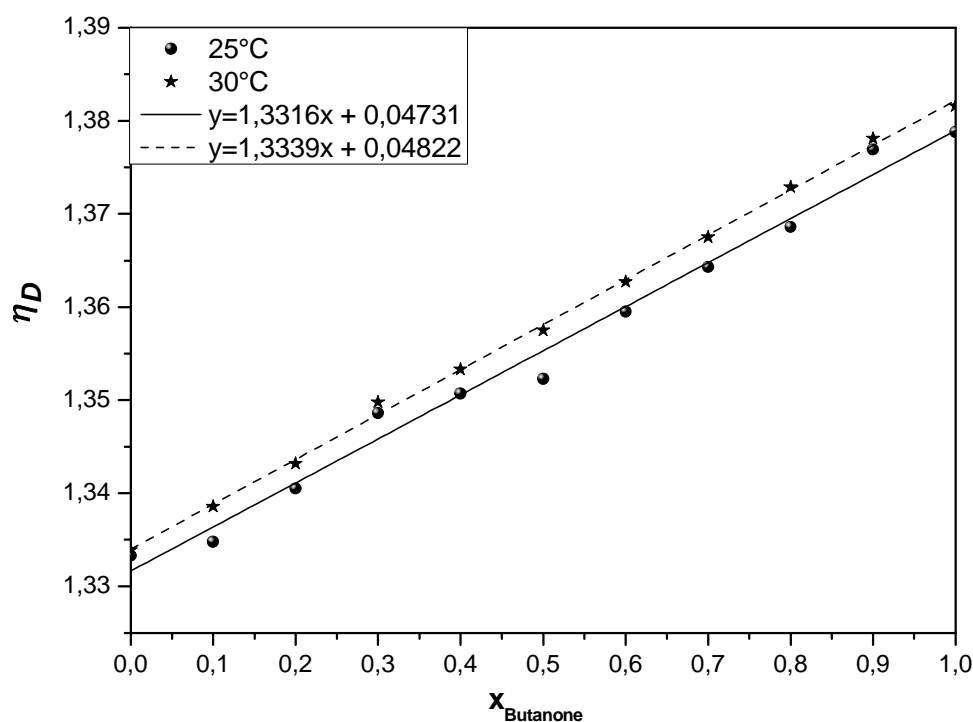


Figure (V-1) : Courbes d'étalonnage du système binaire *Eau-Butanone*

V.2.2. Construction des droites d'équilibre (tie-lines)

A. Pour le système binaire

Des quantités connues de solvant (*Butanone*), de l'*eau* et du *sel* sont bien déterminées et mélangées dans un bécher à une température constante de 25°C. Le mélange est agité pendant 2 heures jusqu'à dissolution complète du sel sur un agitateur magnétique (*Nahita* Modèle 690/1) après 20 heures au repos dans des ampoules à décanter (*Nahita* d'une capacité de 250 ml), les deux phases sont alors séparées par décantation puis pesées. On procède de la même manière en chauffant le mélange à 30°C. La procédure est répétée de la même manière pour chaque sel considéré dans cette étude.

On peut déterminer la composition de chaque phase sans sel à partir de la mesure de l'indice de réfraction du mélange binaire (*eau+Butanone*) après élimination de sel (par l'évaporation), en se référant aux courbes d'étalonnage tracées auparavant.

B. Pour le système ternaire

Le mode opératoire consiste à la préparation d'une série des mélanges ternaires de (*Eau-DAMC-Pentanoll/Hexanoll*) de masse égale 20g avec des concentrations différentes.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 2 heures afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 250 ml pour une durée de 20 heures.

Les deux phases (*Extrait* et *Raffinat*) sont alors séparées par décantation puis analysées par chromatographie en phase gazeuse (*CPG*).

La procédure est répétée de la même manière pour chaque solvant considéré dans cette étude en chauffant le mélange ternaire à 35°C.

V.3. PARAMETRES DE SUIVI DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

Les valeurs des coefficients de distribution ou de partage des solvants D_2 et des facteurs de séparation β ont été calculées à partir les équations (I-2) et (I-4) cités dans le chapitre I. [5,6]

Les valeurs du facteur de séparation doivent être supérieures à 1 et la séparation est d'autant plus complète que ce facteur de séparation est élevé.

L'évolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse est tracée sur les figures représentées dans le prochain chapitre.

V.3.1. Traitement empirique des données d'équilibre

Tel que mentionné précédemment, tout travail de mesure expérimentale 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 qui 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 parmi les plus utilisées, par rapport aux résultats expérimentaux obtenus et dont les expressions mathématiques sont montrées comme suit:

La fiabilité des données expérimentales étudiées peut être vérifiée par l'application des corrélations de *Bachman-Brown*, *Ishida*, *Hand* et *Othmer-Tobias* [7 à 11] qui sont représentées par les équations (V-1), (V-2), (V-3) et (V-4) respectivement.

a. *Bachman-Brown*:

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

b. *Ishida*:

$$\ln \frac{(x_{23} \cdot x_{31})}{(x_{33} \cdot x_{21})} = a_2 \cdot \ln \frac{(x_{31} \cdot x_{13})}{(x_{11} \cdot x_{33})} + b_2 \quad (\text{V-2})$$

c. *Hand*:

$$\ln \left(\frac{x_{23}}{x_{33}} \right) = a_3 \cdot \ln \left(\frac{x_{21}}{x_{11}} \right) + b_3 \quad (\text{V-3})$$

d. *Othmer-Tobias*:

$$\ln \left(\frac{1-x_{33}}{x_{33}} \right) = a_4 \cdot \ln \left(\frac{1-x_{11}}{x_{11}} \right) + b_4 \quad (\text{V-4})$$

Ou:

x_{11} , x_{21} et x_{31} : Fractions massiques du diluant, soluté et le solvant respectivement, dans la phase aqueuse.

x_{13} , x_{23} et x_{33} : Fractions massiques du diluant, soluté et le solvant respectivement, dans la phase organique.

a_i et b_i : sont des paramètres de chaque équation.

La méthode de la détermination des paramètres de chaque équation est réalisée par linéarisation des résultats expérimentaux.

On à:

$$\text{L'équation de } \textit{Bachman-Brown}: \frac{x_{33}}{x_{11}} = a_1 \cdot x_{33} + b_1$$

L'équation de droite:

$$y = a_1 \cdot x + b_1 \quad (\text{V-5})$$

En faisant correspondre entre les deux égaux, nous trouvons que:

$$y = \frac{x_{33}}{x_{11}} \text{ et: } x = x_{33}$$

Nous calculons la valeur (x_{33}/x_{11}) , à partir de résultats expérimentaux. La représentation graphique de (x_{33}/x_{11}) en fonction de (x_{33}) devrait être une droite : $y = f(x)$ ensuite nous définissons le plus grand nombre de points de rectitude et à partir desquels nous extrayons la pente a_1 et l'intersection b_1 .

Et de la même manière nous déterminons les paramètres pour l'équation *d'Ishida, Hand* et *Othmer-Tobias*.

IV.3.2. Corrélation de *Setschenow*

Les données de l'équilibre liquide-liquide des mélanges étudiés ont été analysées à l'aide de l'équation de *Setschenow* qui est basée sur la solubilité du solvant organique dans l'eau en fonction de la concentration en sel. [12,13]

Pour la phase aqueuse, cette équation s'écrit par:

$$\ln \left(\frac{x_{13}^{\circ}}{(x_{13}/(1-x_{21}))} \right) = k_{S1} \cdot x_{21} \quad (\text{V-6})$$

Pour la phase organique, cette équation est donnée par:

$$\ln \left(\frac{x_{31}^{\circ}}{(x_{31}/(1-x_{21}))} \right) = k_{S1} \cdot x_{21} \quad (\text{V-7})$$

Ou:

x_{13}° et x_{31}° : sont les fractions massiques de l'eau dans la phase organique et du solvant dans la phase aqueuse respectivement, en absence de sel.

Certains chercheurs ont suggéré qu'un terme quadratique pourrait être nécessaire, dans certains cas, pour la modélisation de la phase organique.

Ce terme défini comme suite:

$$\ln \left(\frac{x_{31}^o}{(x_{31} / (1-x_{21}))} \right) = k_{S1} \cdot x_{21} + k_{S2} \cdot x_{21}^2 \quad (\text{V-8})$$

x_{13} , x_{31} et x_{21} : Sont les fractions massiques de l'eau dans la phase organique et de solvant dans la phase aqueuse et de sel dans la phase aqueuse, respectivement.

k_{S1} , k_{S2} sont les paramètres de *Setschenow*.

La méthode de la détermination des paramètres d'équation de *Setschenow* est réalisée par linéarisation des résultats étudiés, à l'aide de la même manière pour l'équation de *Bachman-Brown*, *Ishida*, *Hand* et *Othmer-Tobias*.

Références bibliographiques du 5^{ème} chapitre

- [1] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Butanone> consulté le 14/06/2021
- [2] <https://en.wikipedia.org/wiki/1-Hexanol> consulté le 14/06/2021
- [3] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Pentan-1-ol> consulté le 14/06/2021
- [4] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Dim%C3%A9thylac%C3%A9tamide> consulté le 14/06/2021
- [5] A. Hasseine et al. , Salting effect of NaCl and KCl on the liquid–liquid equilibria of water + ethyl acetate + ethanol system and interaction parameters estimation using the genetic algorithm, *Desalination and Water Treatment* 29 (2011) 47–55
- [6] M. Govindarajan, P. L. Sabarathinam, Salt effect on liquid-liquid equilibrium of the methyl isobutyl ketone+aceticacid+water system at 35 °C, *Fluid Phase Equilibria* 108(1):269-292
- [7] N. Bourayou, étude expérimentale de l'effet de sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles (Application de l'équation NRTL), Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2011.
- [8] I. Bachman, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 12.1940, 38-39.
- [9] D. F. Othmer, P. E. Tobias, *Ind.Eng.Chem.*34.1942, 690-693
- [10] D. B. Hand, *J.Phys.Chem.*1930, 34, 1961.
- [11] K. Ishida, *Chem. Soc. Jpn.* 1960, 33, 693.
- [12] T. Yiping, Li. Zongcheng, Li. Yigui, Salting effect in partially miscible systems of n-butanol-water and butanone-water 2.An extended Setschenow equation and its application *Fluid Phase Equilibria* 105 (1995) 241-258
- [13] Li. Zongcheng, T. Yiping, Y. Liu, Li. Yigui, Salting effect in partially miscible systems of nbutanol-water and butanone-water.1. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data, *Fluid Phase Equilib.*103 (1995) 143-153.

Chapitre VI

RÉSULTATS & DISCUSSIONS

Au sommaire de ce chapitre

VI. RÉSULTATS & DISCUSSIONS

VI.1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉQUILIBRE LIQ-LIQ

VI.1.1. Résultats Expérimentaux pour les systèmes binaires

VI.1.1.1. Équilibre liquide-liquide du système *Eau- Butanone-Sels*

VI.1.1.2. Distribution de sel

VI.1.1.3. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire *Eau+Butanone*

VI.1.2. Résultats Expérimentaux pour les systèmes ternaires

VI.1.3. Evaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide

VI.1.3.1. Coefficient de distribution

VI.1.3.2. facteur de séparation

VI.1.4. Modélisation des résultats expérimentaux

VI.1.5. Corrélation de *Setschenow*

VI.2. MODELISATION THERMODYNAMIQUE

VI.2.1. Prédiction des résultats des équilibres liquides-liquides pour les systèmes binaires

VI.2.1.1. le modèle *Extended Modified-UNIQUAC*

VI.2.1.2. le modèle *ANN*

VI.2.2. Prédiction des résultats des équilibres liquides-liquides pour les systèmes ternaires

VI.2.2.1. Test des paramètres d'optimisation (*EHA*)

VI.2.2.2. Effets du facteur d'échelle α , du facteur β et du n_{clan} sur les performances de l'*EHA*

VI.2.2.3. le nombre maximal d'itération (*Itérations*)

Références bibliographiques du 6^{ème} chapitre

Résumé :

Dans ce chapitre, en utilisant différentes représentations graphiques, nous présenterons tous les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide obtenus pour les systèmes binaires et ternaires considérés ainsi que leurs discussions. Un traitement empirique a été appliqué sur les données expérimentales afin de tester différentes corrélations rapportées dans la littérature. De plus, un réseau de neurones artificiels (*ANN*) et un modèle *UNIQUAC* étendu modifié ont été utilisés pour estimer le comportement de l'équilibre liquide-liquide en présence de sel par contre les données expérimentales des systèmes ternaires ont été corrélées en utilisant les modèles *NRTL* et *UNIQUAC* à l'aide de l'algorithme *EHA* (*Elephant Herding Optimization Algorithm*).

En premier lieu on va présenter les résultats expérimentaux obtenus pour le système binaire *Eau + Butanone* en présence des sels *NaCl*, *KCl* et *LiCl* à deux températures et les systèmes ternaires *Eau+DMAC+Pentanol-1/Hexanol-1* à deux températures. Par ailleurs, différentes corrélations rapportées dans la littérature ont été testées sur les résultats expérimentaux obtenus pour les deux systèmes étudiés. Ensuite, L'équation de *Setschenow* a été utilisée pour analyser les effets du sel et de la température dans le système *Eau + Butanone* étudié.

Enfin, la deuxième partie du chapitre examine un réseau de neurones artificiels (*ANN*) et un modèle *UNIQUAC* étendu qui ont été utilisés pour calculer le comportement thermodynamique de l'équilibre liquide-liquide *Eau + Sels+ Butanone* où les résultats des deux modèles ont été comparés. Ainsi, les coefficients de distribution et la sélectivité du *DMAC* ont été déterminés et comparés aux autres données rapportées dans la littérature.

L'algorithme d'optimisation des troupeaux d'éléphants (*EHA*) a été appliqué afin d'identifier les paramètres binaires en utilisant *NRTL* et *UNIQUAC* avec et sans l'équation de clôture. *EHA* est un nouveau solveur d'optimisation et différent de nombreux algorithmes de recherche. Il a un nombre de paramètres de contrôle.

VI.1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉQUILIBRE LIQ-LIQ

VI.1.1. Résultats Expérimentaux pour les systèmes binaires

VI.1.1.1. Équilibre liquide-liquide du système *Eau-Sels - Butanone*

Des solutions de compositions variables et de concentrations bien déterminées sont préparées en mélangeant à 25°C et 30°C chacun des sels *NaCl*, *KCl* et *LiCl* avec de l'eau et *Butanone* jusqu'à dissolution complète. Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide, après décantation et séparation des systèmes *Eau+Sels+Butanone*, sont regroupés dans les tableaux (VI-1), (VI-2) et (VI-3), et sont représentés dans les diagrammes des figures de (VI-1) à (VI-6).

Tableau (VI-1) : Données expérimentales pour le système *Eau(1)+NaCl(2)+Butanone(3)* à 25 et 30 °C.

<i>T</i> (°C)	Phase riche en <i>Eau</i>			Phase riche en <i>Butanone</i>		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{13}	x_{23}	x_{33}
25	74,4	0	25,6	11,8	0	88,2
	78,28	1,53	20,19	8,84	0,01	91,15
	80,54	3,8	15,66	7,9	0,01	92,09
	87,36	6,29	12,64	6,51	0,02	93,47
	89,83	8,72	10,17	5,64	0,03	94,33
	79,99	13,92	6,09	4,82	0,05	95,13
	77,31	18,56	4,13	3,86	0,07	96,07
	74,06	23,7	2,24	3,56	0,09	96,35
	72,17	26,03	1,8	3,14	0,11	96,75
30	75,02	0	24,8	11,91	0	88,09
	80,57	1,3	18,13	8,52	0,02	91,46
	83,01	3,91	13,08	7,44	0,03	92,53
	82,92	6,52	10,56	6,05	0,04	93,91
	82,81	8,97	8,22	5,29	0,06	94,65
	81,25	14,15	4,6	4,46	0,07	95,47
	78,46	18,87	2,67	3,52	0,09	96,39
	75,08	24	0,92	3,24	0,12	96,64
	72,88	26,62	0,5	2,78	0,14	97,08

Tableau (VI-2) : Données expérimentales pour le système *Eau(1)+KCl(2)+Butanone(3)*
à 25 et 30 °C.

<i>T</i> (°C)	Phase riche en <i>Eau</i>			Phase riche en <i>Butanone</i>		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{13}	x_{23}	x_{33}
25	74,4	0	25,6	11,8	0	88,2
	76,95	0,75	22,3	9,9	0,01	90,09
	80,67	3,9	15,43	9,72	0,01	90,27
	81,46	5,9	12,64	8,35	0,02	91,63
	80,1	9,41	10,49	7,05	0,03	92,92
	79	14,7	6,3	6,39	0,04	93,57
	76,72	18,62	4,66	5,86	0,05	94,09
	73,33	23,6	3,07	4,95	0,07	94,98
	72,7	24,6	2,7	4,89	0,08	95,03
	71,3	25,9	2,8	4,78	0,09	95,13
30	75,02	0	24,8	11,91	0	88,09
	78,2	0,89	20,91	9,67	0,01	90,32
	82,87	3,91	13,22	9,3	0,02	90,68
	82,52	6,07	11,41	7,84	0,04	92,12
	81,06	9,66	9,28	6,79	0,05	93,16
	79,93	15	5,07	6,16	0,06	93,78
	77,41	18,93	3,66	5,55	0,07	94,38
	73,88	23,88	2,24	4,64	0,09	95,27
	73,11	24,91	1,98	4,61	0,11	95,28
	71,63	26,33	2,04	4,51	0,12	95,37

Tableau (VI-3) : Données expérimentales pour le système *Eau(1)+LiCl(2)+Butanone(3)*
à 25 et 30 °C.

<i>T</i> (°C)	Phase riche en <i>Eau</i>			Phase riche en <i>Butanone</i>		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{13}	x_{23}	x_{33}
25	74,4	0	25,6	11,8	0	88,2
	81,64	1,24	17,12	8,1	0,03	91,87
	83,88	3,62	12,5	7,16	0,06	92,78
	84,2	6,07	9,73	5,85	0,09	94,06
	84,11	8,18	7,71	4,97	0,12	94,91
	82,93	13,13	3,94	4,4	0,16	95,44
	80,05	18,03	1,92	4,66	0,2	95,14
	75,99	23,6	0,41	4,49	0,22	95,29
	73,61	26,24	0,15	4,26	0,25	95,79
	30	75,02	0	24,8	11,91	0
83,49		1,24	15,27	7,96	0,03	92,01
85,42		3,51	11,07	7,02	0,08	92,9
86,05		6,07	7,88	5,67	0,1	94,23
85,7		8,35	5,95	4,79	0,15	95,06
84,19		13,47	2,34	4,26	0,18	95,56
81,3		18,19	0,38	4,48	0,23	95,29
75,86		23,94	0,20	4,38	0,26	95,36
73,38		26,5	0,12	4,13	0,28	95,59

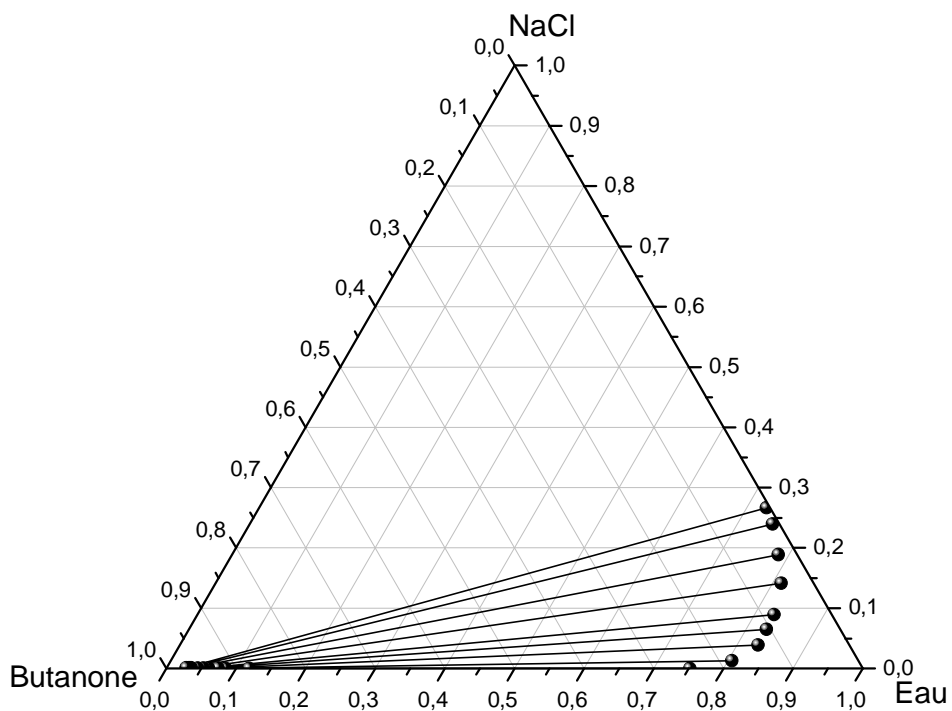


Figure (VI-1): Données d'équilibres (*conodales*) du système *Eau+NaCl+Butanone*, à 25°C.

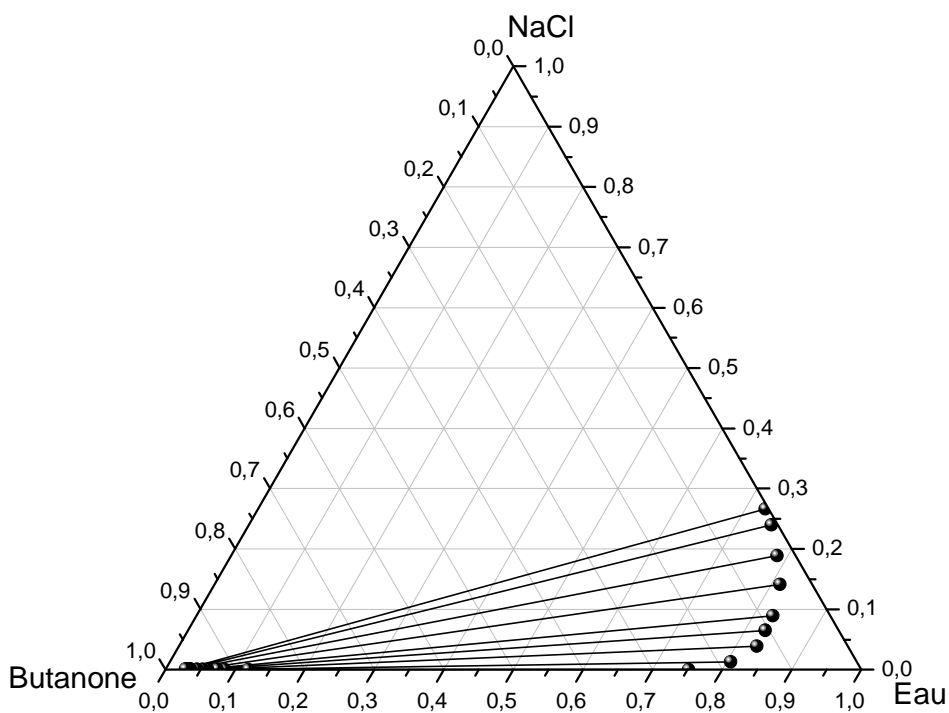


Figure (VI-2): Données d'équilibres (*conodales*) du système *Eau+NaCl+Butanone*, à 30°C.

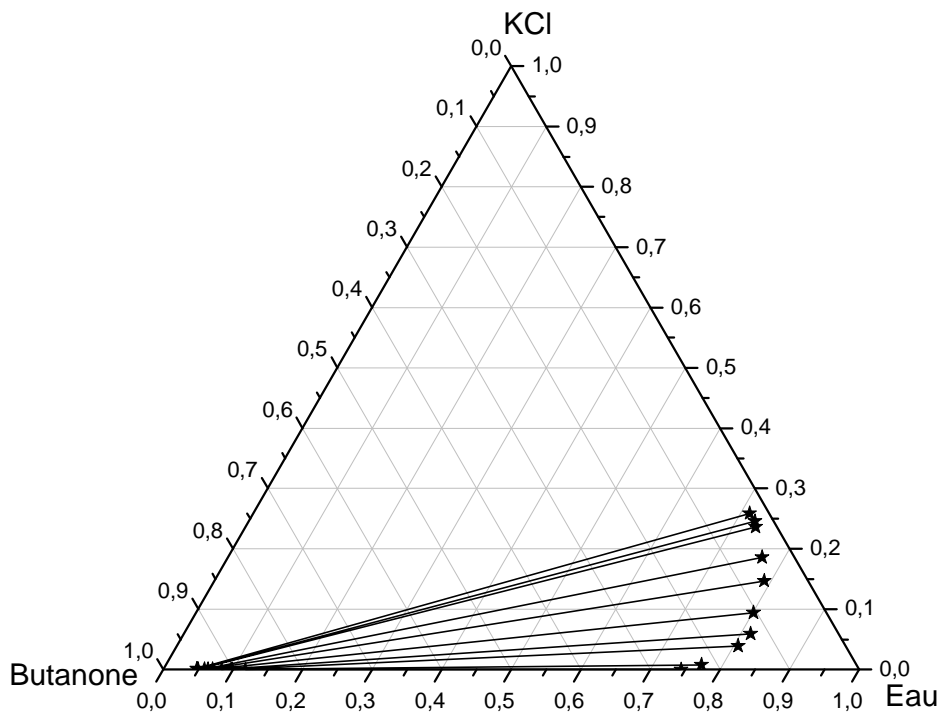


Figure (VI-3): Données d'équilibres (*conodales*) du système *Eau+KCl+Butanone*, à 25°C.

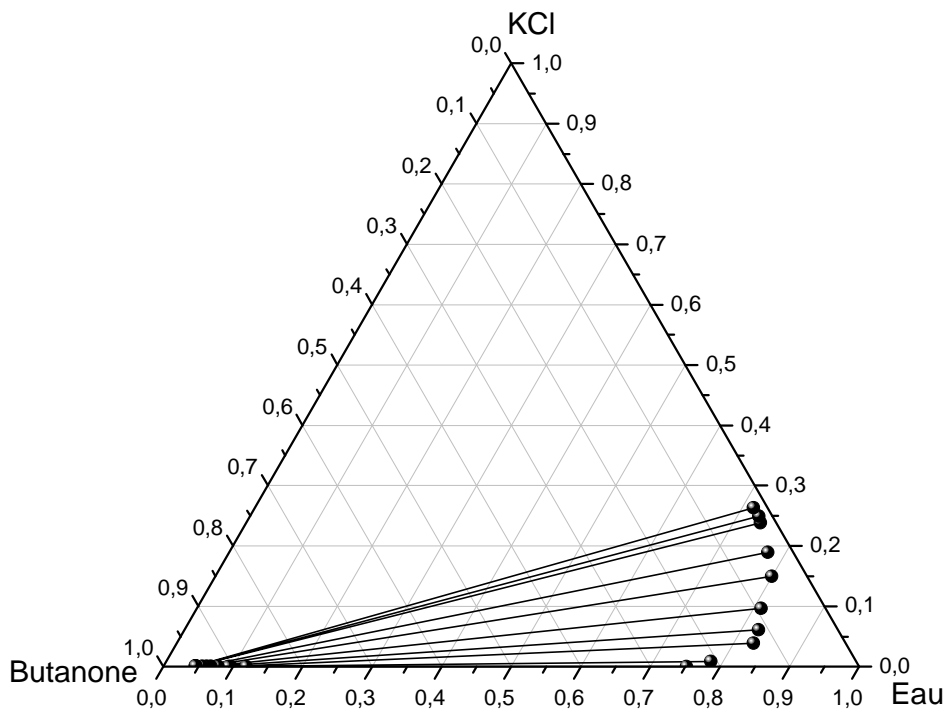


Figure (VI-4): Données d'équilibres (*conodales*) du système *Eau+KCl+Butanone*, à 30°C.

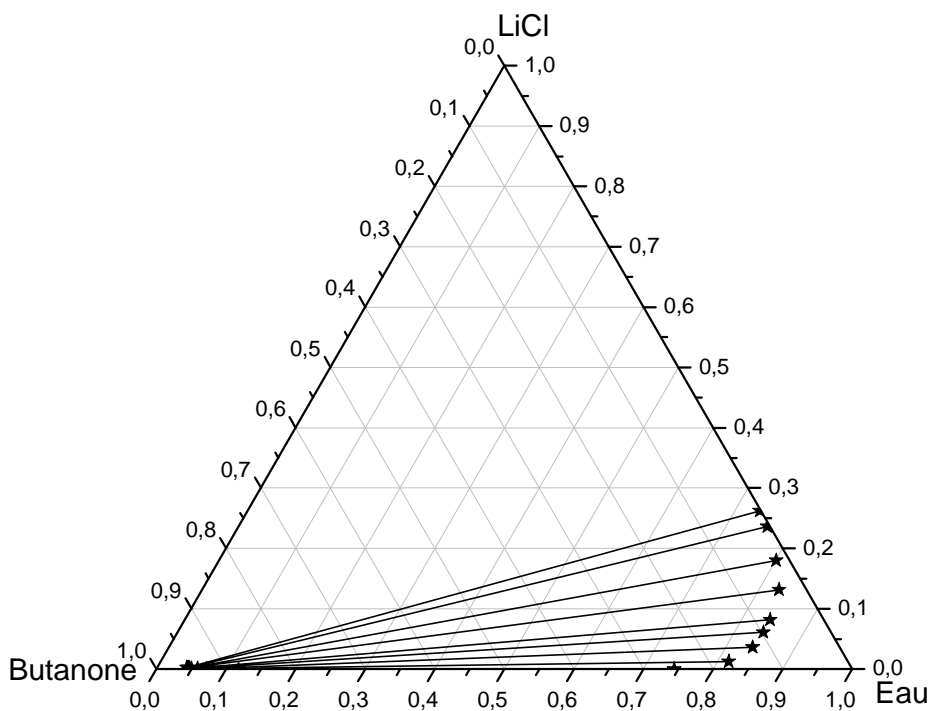


Figure (VI-5): Données d'équilibres (*conodales*) du système *Eau+LiCl+Butanone*, à 25°C.

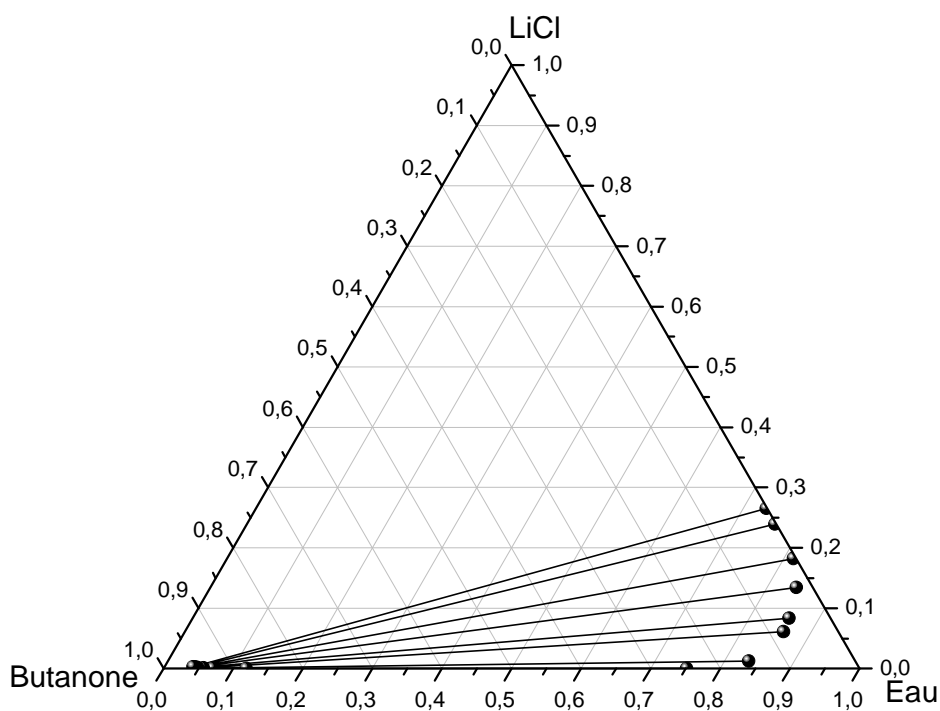


Figure (VI-6): Données d'équilibres (*conodales*) du système *Eau+LiCl+Butanone*, à 30°C

Toutes les conodales présentées dans les figures précédentes confirment que l'addition des sels *NaCl*, *KCl* et *LiCl* a une véritable influence sur la solubilité du *Butanone* dans l'Eau et par conséquent sur la miscibilité de ces deux constituants provoquant une région hétérogène plus élargie d'où des fractions du *Butanone* dans la phase organique plus importantes, tandis que sa fraction dans la phase aqueuse diminue, ce phénomène est connu sous le nom de « *salting-out* »[1,2] notons que la température n'a pas d'effet remarquable.

VI.1.1.2. Distribution de sel

La répartition des sels *NaCl*, *KCl* et *LiCl*, entre Eau et Butanone à deux températures peut être observée sur la figure (VI-7), dans laquelle on voit clairement 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.[3] Notons bien d'après cette figure que la distribution pour le cas de *LiCl* est plus grande que celle de *NaCl* et *KCl* dans les mêmes phases, on voit aussi que la température a un effet faible pour *LiCl* et *NaCl* contrairement au *KCl*.

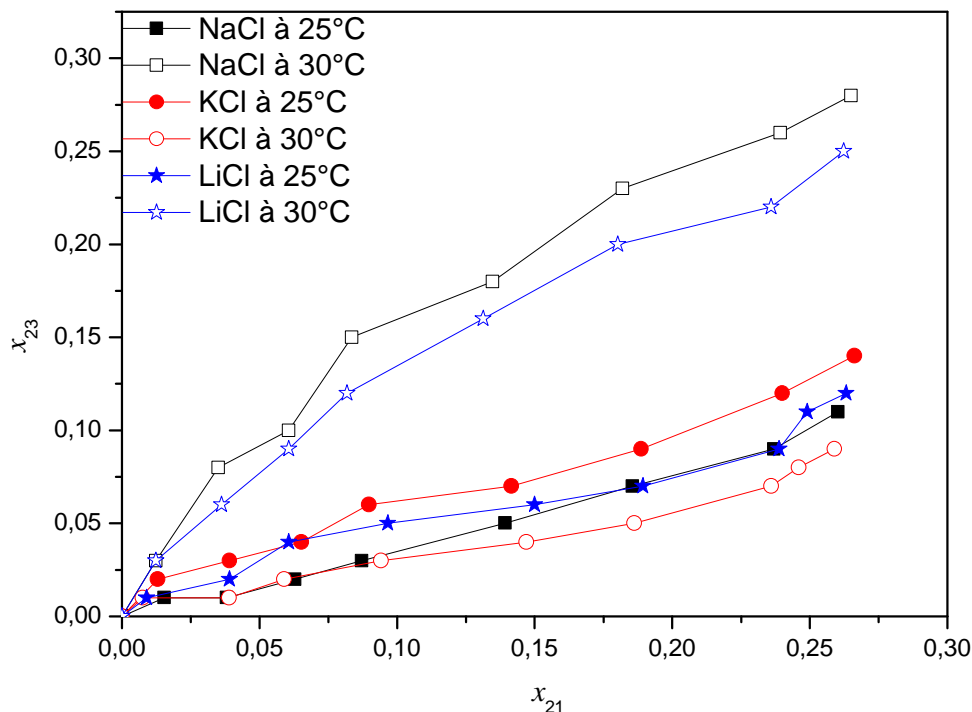


Figure (VI.7) : Distribution de sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, *Eau +Butanone*.

Le sel *LiCl* a atteint la concentration la plus élevée dans la phase organique pour les valeurs de 0,25 et 0,28% en masse pour 25 et 30°C, respectivement. Par contre, la concentration de *NaCl* et de *KCl* reste bien inférieure à 0,14 % en masse pour les mêmes températures.

D'après la figure, nous constatons aussi que l'augmentation de la température favorise légèrement le «salting-out» par les trois sels, ceci peut être expliqué par l'augmentation de la solubilité des sels et par conséquent leurs concentrations dans la phase aqueuse qui augmente la dispersion de *Butanone* vers la phase organique. Ce faible effet peut être aussi dû au domaine étroit de la température étudiée dans ce travail.

VI.1.1.3. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire *Eau+Butanone*

Les figures (VI-8) et (VI-9), représentent la comparaison des effets résultants par les trois sels *NaCl*, *KCl* et *LiCl* sur l'équilibre du système binaire *Eau+Butanone* à 25 et 30°C.

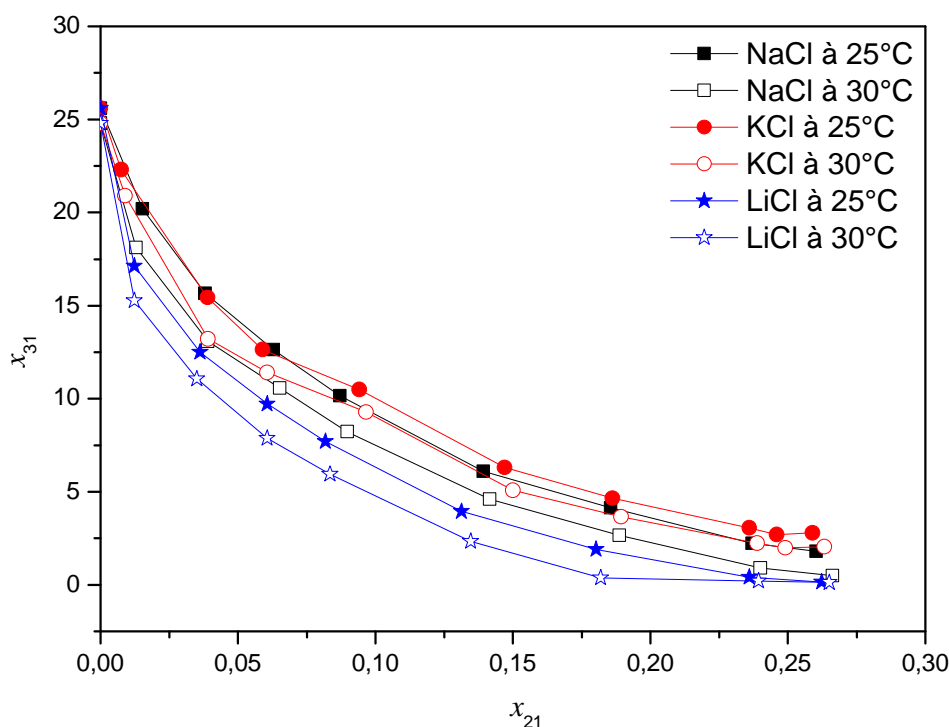


Figure (VI-8) : Comparaison de l'efficacité de «salting-out» pour le système *Eau + Butanone* avec les trois sels à 25 et 30°C.

La figure (VI-8) montre l'effet de « *salting-out* » de la phase aqueuse pour tous les électrolytes testés. Il est clair que la concentration de *Butanone* dans la phase aqueuse a diminué à 0,15 et 0,12 % en masse pour *LiCl* à 25 et 30°C, tandis que les autres sels ont diminué cette concentration à 1,8 et 0,5 % en masse pour *NaCl* et 2,8 et 2,04 % en masse pour *KCl*. Ces résultats confirment que l'addition des trois sels (*NaCl*, *KCl* et *LiCl*), a provoqué le « *salting-out* » de *Butanone* de la phase aqueuse vers la phase organique. L'influence similaire des deux sels *NaCl* et *KCl* sur la distribution de *Butanone* entre les deux phases peut être expliqué par les faibles solubilités des deux sels dans la phase organique.

Dans le domaine de concentration étudiée, l'efficacité de « *salting-out* » a diminué dans l'ordre suivant : $LiCl > NaCl > KCl$ pour les deux températures. Ce comportement thermodynamique peut être attribuée au degré de solvation plus prononcée du cation Li^+ par les molécules d'eau par rapport à Na^+ et K^+ , ce qui diminue les degrés de liberté des molécules d'eau et, par conséquent, conduit à une diminution de la solubilité de *Butanone* en présence des sels par rapport à celle de l'eau pure. [3]

Cette diminution peut être aussi attribuée au phénomène d'hydratation dépendant de la taille et de la charge de l'ion qui influe sur les forces électrostatiques entre les ions des sels et les molécules d'eau. Mais les rayons ioniques de Li^+ sont inférieurs que ceux de Na^+ et K^+ qui sont mentionnés dans le tableau (VI-4). La charge relativement dense de l'ion Li^+ qui en résulte peut même induire des forces dipolaires ioniques entre les molécules de Li^+ et de *Butanone* qui peuvent solvater l'ion. C'est peut-être la raison pour laquelle les solubilités de *LiCl* sont supérieures à celles des *NaCl* et *KCl*. [4] Notons bien que l'hydratation des cations et des anions, ainsi que le type de solvant à utiliser, jouent un rôle important dans l'efficacité de sel. [5]

Par ailleurs, les ions qui détiennent des interactions fortes avec les molécules d'eau et favorisent la structuration de l'eau sont nommés ions *cosmotropes* (Li^+ , Na^+), tandis que les ions qui favorisent la déstructuration de l'eau sont des ions *chaotropes* (K^+ , Cs^+). [6,7]

Les rayons d'hydratation sont calculés en tenant compte uniquement de la première sphère d'hydratation qui sont donnés par la relation suivante : [8]

$$r_{hyd} = r + 2 r_e$$

où :

$r_e = 1,25 \text{ \AA}$: représente le rayon de la molécule d'eau qui est présentée sous forme d'une sphère.

r : le rayon ionique.

Tableau (VI.4) : Caractéristiques des cations.

Cations	Rayons Ioniques (A°)	Rayon d'hydratation	Nombre de Solvatation
Na^+	1.02	3.7	4-8
K^+	1.38	3.88	4-8
Li^+	0.76	3.26	4

Les courbes de distribution représentées dans les figures pour les trois sels *NaCl*, *KCl* et *LiCl* confirment que l'addition des sels a effectivement altéré la distribution de *Butanone* (solvant) entre les deux phases liquides (engendré la diminution des solubilités mutuelles de l'*Eau* et de *Butanone*).

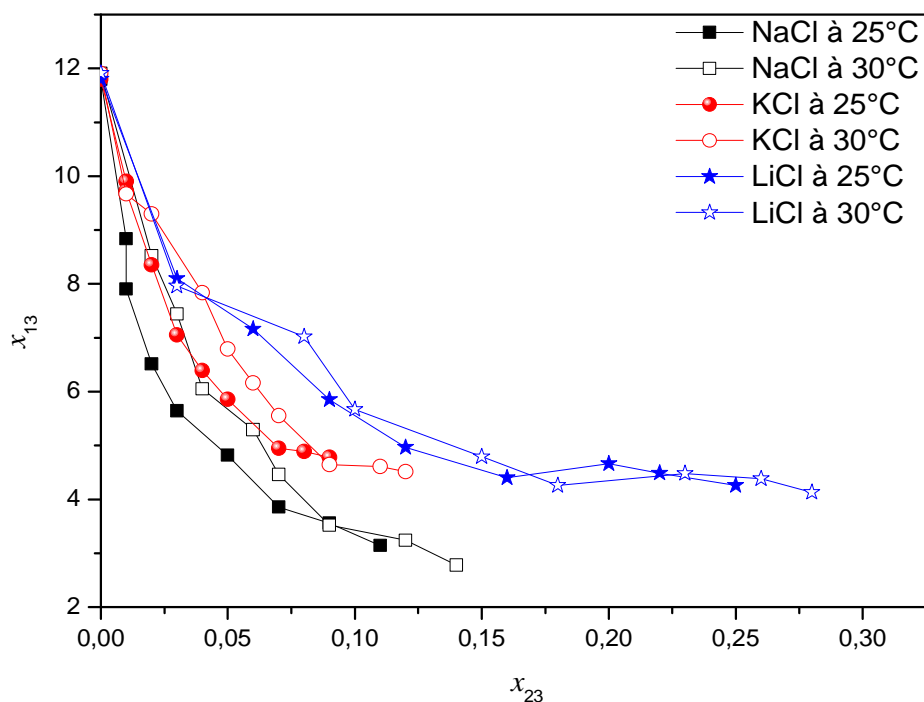


Figure (VI-9): Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire, *Eau* + *Butanone* avec différents sels à 25 et 30°C

La figure (VI-9) montre bien que la quantité d'eau diminue dans la phase organique avec l'augmentation de la concentration de sel.

Les données expérimentales obtenues avec *NaCl*, *KCl* et *LiCl* à 25°C ont été comparées par rapport à ceux rapportés dans la littérature [5,9], ce qui est présenté dans la figure (VI-10). Les résultats ont indiqué que les données *ELL* obtenues dans cette étude étaient en bon accord avec les données rapportées dans les précédentes études.

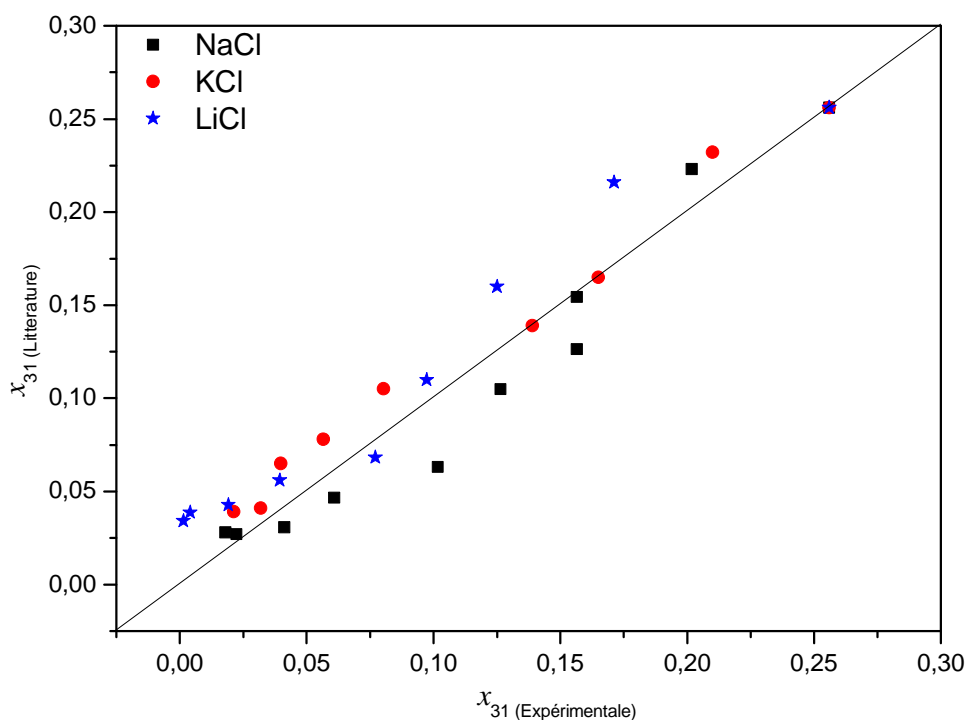


Figure (VI-10) : Comparaison des données LLE mesurées pour la *Butanone* en phase aqueuse et données rapportées dans la littérature [5,9].

VI.1.2. Résultats expérimentaux pour les systèmes ternaires

Pour cette étape expérimentale, les deux systèmes ternaires *Eau+DMAC+Pentanol-1* et *Eau+DMAC+Hexanol-1* ont été considérés. Les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide obtenus à 25 et 35°C, selon la procédure expérimentale décrite dans le chapitre V, pour les deux systèmes traités dans ce travail sont présentés dans les tableaux (VI-5), (VI-6) et les figures de (VI-11) à (VI-14) montrés ci-après.

Tableau (VI-5) : Données expérimentales pour le système *Eau(1)+DMAC(2)+Pentanol-1(3)* à 25 et 35 °C.

T(°C)	Phase riche en <i>Eau(1)</i>			Phase riche en <i>Pentanol-1(3)</i>		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{13}	x_{23}	x_{33}
25	97,08	1,5	1,42	12,02	82,95	5,03
	95,13	0,88	3,99	13,87	75,42	10,71
	92,53	1,4	6,07	16,29	69,38	14,33
	88,93	3,2	7,87	19,47	63,63	16,9
	85,41	4,14	10,45	23,49	57,8	18,71
	82,03	5,21	12,76	26,69	52,56	20,75
35	97,86	0,96	1,18	12,81	84,2	2,99
	95,28	1,5	3,22	15,19	75,4	9,41
	92,68	2,03	5,29	18,32	69,16	12,52
	88,44	4,46	7,1	21,61	63,06	15,33
	84,56	5,49	9,95	25,91	56,68	17,41
	81,38	6,37	12,25	28,78	51,51	19,71

Tableau (VI-6) : Données expérimentales pour le système *Eau(1)+DMAC(2)+Hexanol-1(3)* à 25 et 35 °C.

T(°C)	Phase riche en <i>Eau(1)</i>			Phase riche en <i>Hexanol-1(3)</i>		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{13}	x_{23}	x_{33}
25	97,52	1,06	1,42	10,39	78,66	10,95
	95,51	1,27	3,22	14,44	66,61	18,95
	93,04	1,93	5,03	16,89	61,06	22,05
	90,08	2,55	7,37	19,94	55,19	24,87
	86,67	3,15	10,18	23,6	49,46	26,94
	82,41	3,8	13,79	31,44	40,32	28,24
35	50,2	3,08	1,9	13,21	77,88	8,91
	31,5	3,36	3,49	16,8	66,3	16,9
	90,45	4,26	5,29	19,49	60,53	19,98
	88,06	4,07	7,87	22,33	54,85	22,82
	84,29	4,76	10,95	26,07	48,8	25,13
	81,17	4,77	14,06	33,67	39,89	26,44

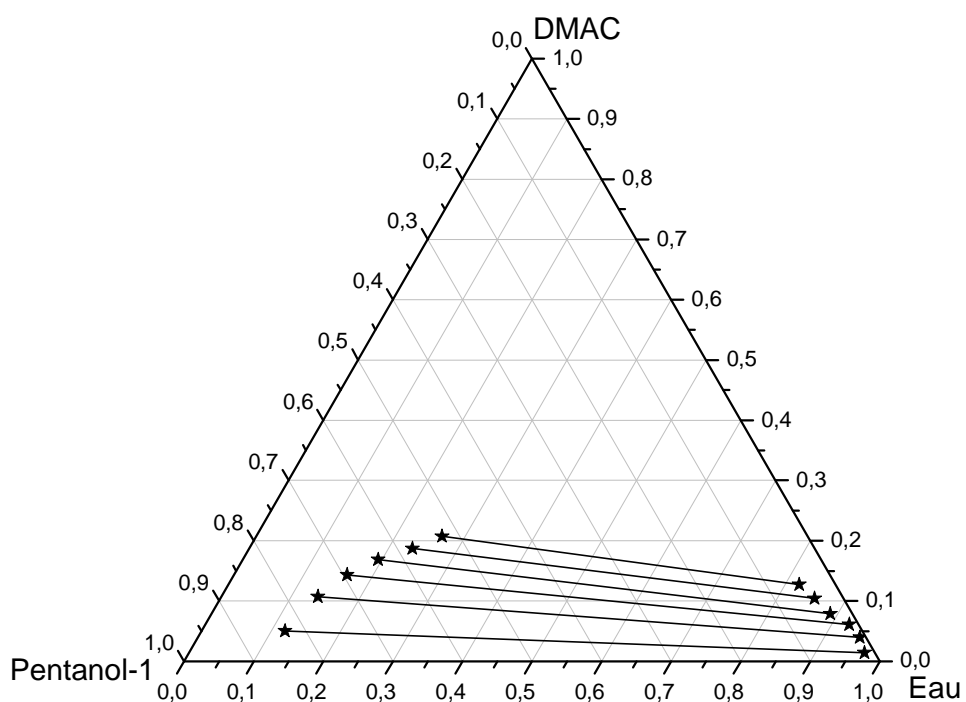


Figure (VI-11): Données d'équilibres (*conodales*) du système *Eau+DMAC+ Pentanol-1*, à 25°C

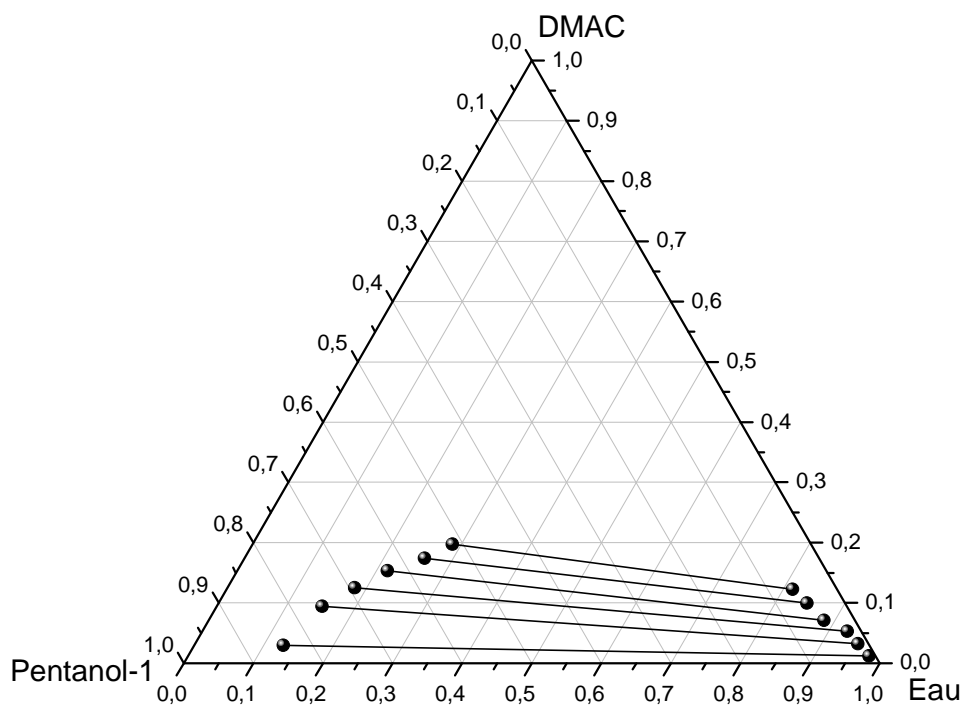


Figure (VI-12): Données d'équilibres (*conodales*) du système *Eau+DMAC+Pentanol-1*, à 35°C

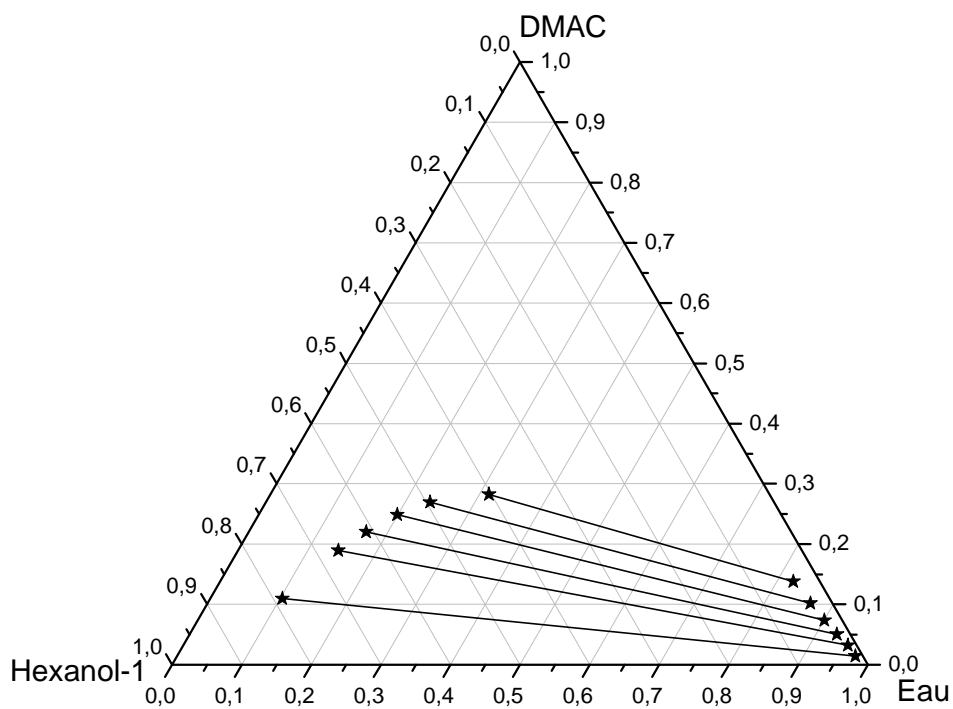


Figure (VI-13): Données d'équilibres (*conodales*) du système *Eau+DMAC+Hexanol-1*, à 25°C

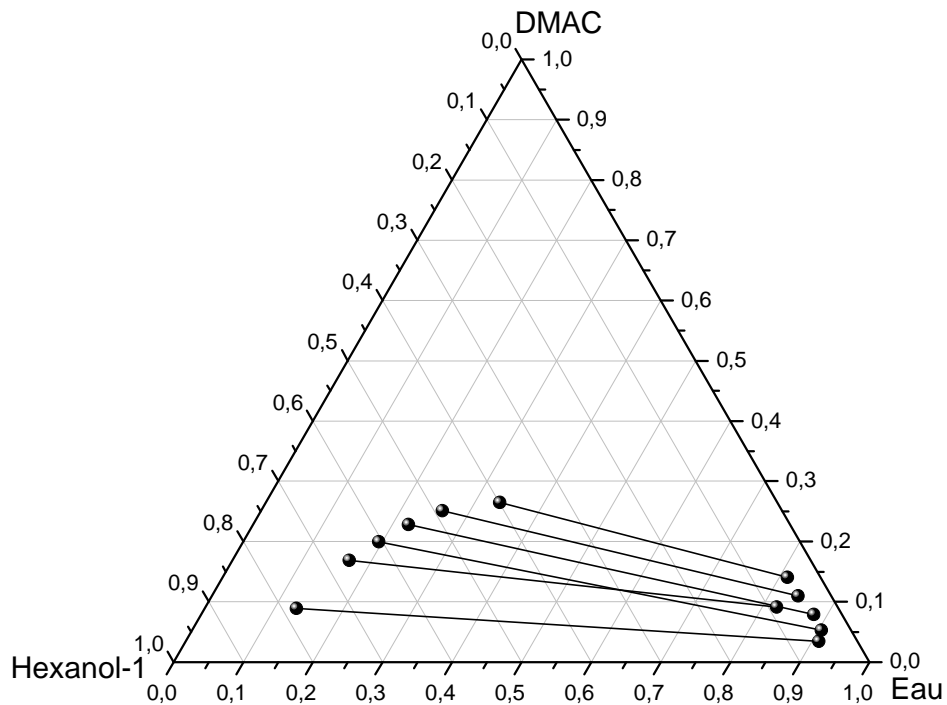


Figure (VI-14): Données d'équilibres (*conodales*) du système *Eau+DMAC+Hexanol-1*, à 35°C

Les Figures de (VI-11) à (VI-14), nous permet de constater que les mélanges binaires *Eau+Pentanol-1* et *Eau+Hexanol-1* présente une lacune de miscibilité, ce qui les caractérise comme diagrammes du type *I* selon *Treybal* [10,11]. D'après l'allure des droites d'équilibre, on peut observer aussi que la zone hétérogène du système *eau+DMAC+n-alcool* augmente avec la chaîne carbonique de l'alkyle n-alcools. Sur ces figures, nous constatons aussi que le soluté est miscible en toutes proportions avec le diluant et le solvant, mais ces derniers ne sont pas totalement miscibles.

Pour examiner la capacité d'extraction de *Pentanol-1* et d'*Hexanol-1* à séparer le *DMAC* de l'eau, dans ce qui suit les coefficients de distribution (D_i) du $i^{ème}$ composant ainsi que les facteurs de séparation (β) seront calculés.

VI.1.3. Évaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide

VI.1.3.1. Coefficient de distribution

L'évolution du coefficient de distribution en fonction de la fraction massique en soluté dans la phase aqueuse est tracée sur les figures (VI-15), (VI-16) suivantes :

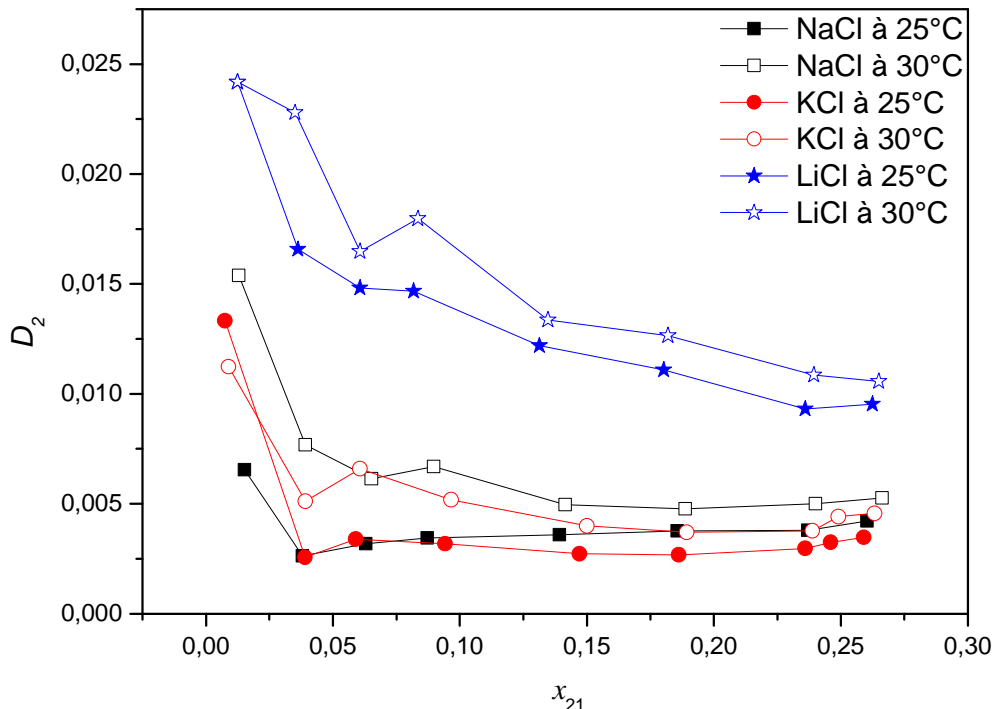


Figure (VI-15): Évolution de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse.

Sur la figure (VI.15), on peut constater que l'ajout de sel au système binaire *Eau-Butanone* améliore la migration de *Butanone* vers la phase organique en augmentant la récupération du soluté dans la phase aqueuse. Notons bien que L'effet de *LiCl* est le plus significatif par rapport aux autres sels.

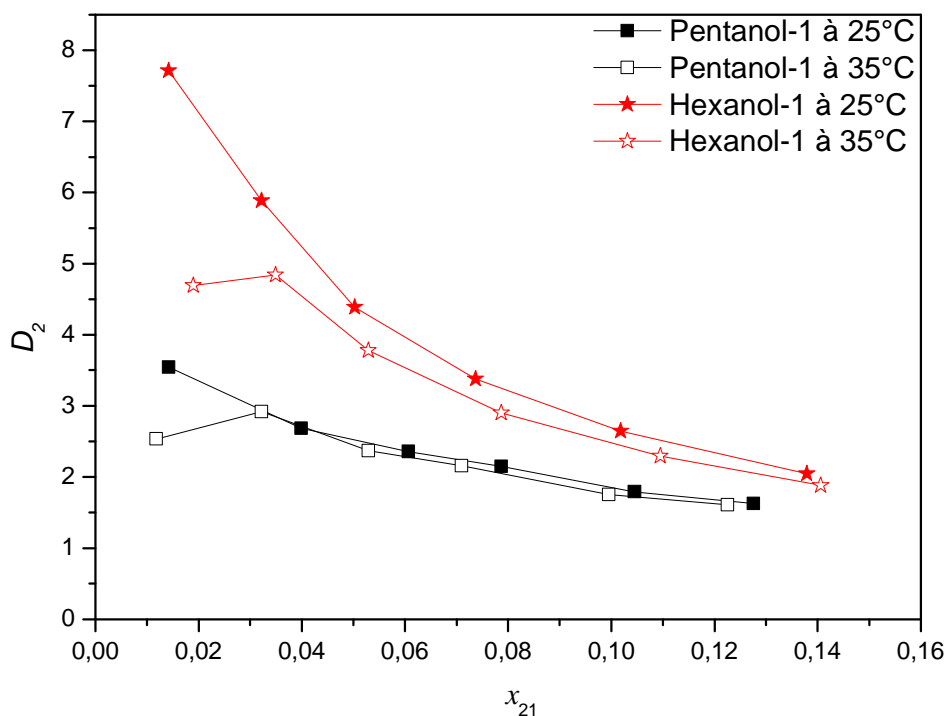


Figure (VI-16): Évolution de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique en *DMAC* dans la phase aqueuse pour le système (*Eau+DMAC+Alcools*) à 25 et 35°C.

D'après la figure (VI-16), le coefficient de distribution de *DMAC* est dans l'intervalle de 1,61 à 3,54 et 1,88 à 7,71 pour *Pentanol-1* et *Hexanol-1*, respectivement. Par conséquent, l'*Hexanol-1* semble être un solvant approprié pour la séparation de *DMAC* d'une solution aqueuse.

VI.1.3.2. facteur de séparation

Les facteurs de séparation de tous les systèmes étudiés dans ce travail sont regroupés dans les tableaux (VI-7), (VI-8) et présentés sur les figures (VI-17), (VI-18).

D'après la figure (VI.17) on constate que les valeurs de facteur de séparation β de *LiCl*, sont supérieures aux autres sels ce qui confirme son efficacité pour la diminution de la solubilité du *Butanone* dans l'*Eau*.

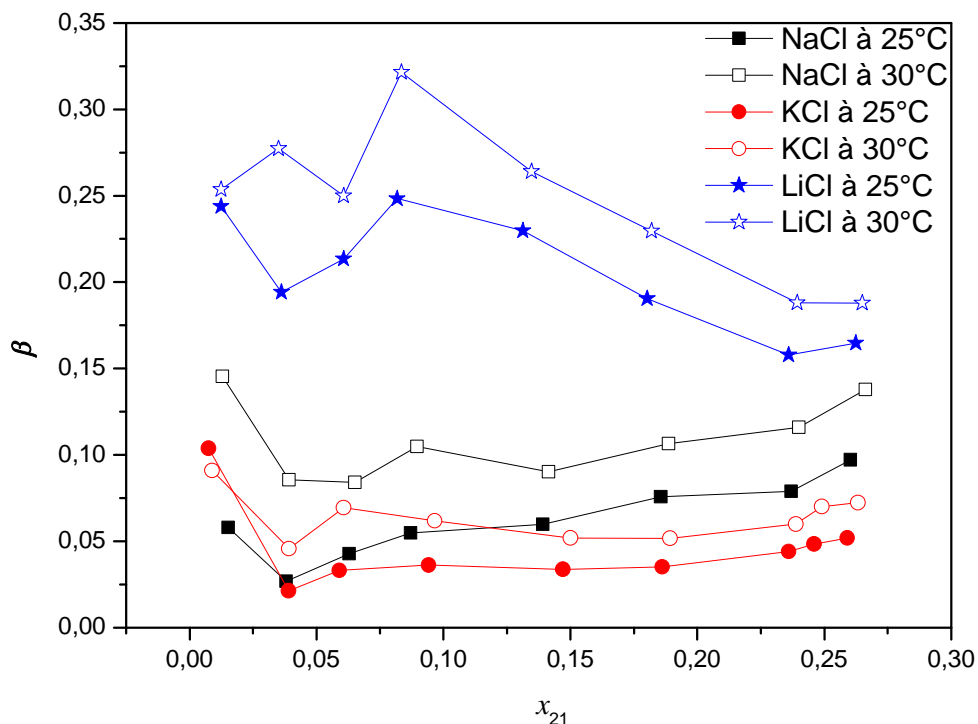


Figure (VI-17): facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse pour le système (*Eau+Butanone*) à 25 et 30°C.

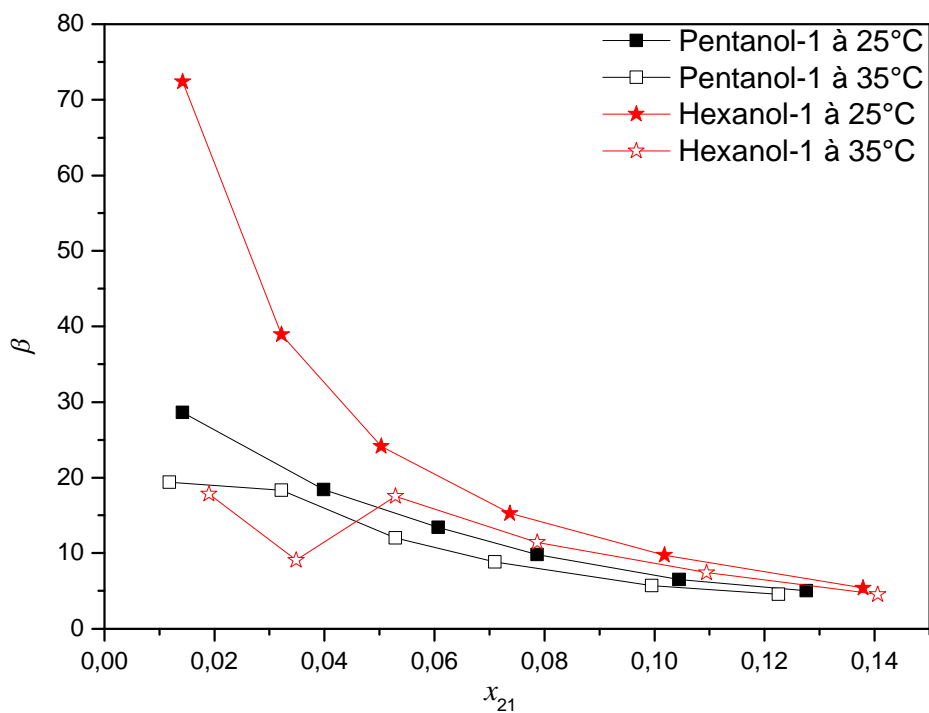


Figure (VI-18): Facteur de séparation en fonction de fraction massique de *DMAC* dans la phase aqueuse pour le système (*Eau+DMAC+Alcools*) à 25 et 35°C.

Tableau (VI-7) : Coefficient de distribution et facteur de séparation des systèmes

Eau+Sels+Butanone à 25 et 30°C.

<i>Eau +Sels+Butanone</i>		D_2	D_1	β
<i>NaCl</i>	25°C	--	0,1586	--
		0,0065	0,1129	0,0578
		0,0026	0,0980	0,0268
		0,0031	0,0745	0,0426
		0,0034	0,0627	0,0548
		0,0035	0,0602	0,0596
		0,0037	0,0499	0,0755
		0,0038	0,0480	0,079
	0,0042	0,0435	0,0971	
	30°C	--	0,1587	--
		0,0153	0,1057	0,1454
		0,0076	0,0896	0,0856
		0,0061	0,0729	0,0840
		0,0066	0,0638	0,1047
0,0049		0,0548	0,0901	
0,0047		0,0448	0,1061	
0,005		0,0431	0,1158	
0,0052	0,0381	0,1378		
<i>KCl</i>	25 °C	--	0,1586	--
		0,0133	0,1286	0,1036
		0,0025	0,1204	0,0212
		0,0033	0,1025	0,0330
		0,0031	0,0880	0,0362
		0,0027	0,0808	0,0336
		0,0026	0,0763	0,0351
		0,0029	0,0675	0,0439
	0,0032	0,0672	0,0483	
	0,0034	0,0670	0,0518	
	30 °C	--	0,1587	--
		0,0112	0,1236	0,0908
		0,0051	0,1122	0,0455
		0,0065	0,0950	0,0693
0,0051		0,0837	0,0617	
0,004		0,0770	0,051	
0,0037		0,0717	0,0515	
0,0037		0,0628	0,0600	
0,0044	0,0630	0,0700		
0,0045	0,0629	0,0723		

<i>LiCl</i>	25 °C	--	0,1586	--
		0,0241	0,0992	0,2438
		0,0165	0,0853	0,1941
		0,0148	0,0694	0,2134
		0,0146	0,0590	0,2482
		0,0121	0,0530	0,2296
		0,0110	0,0582	0,1905
		0,0093	0,0590	0,1577
	0,0095	0,0578	0,1646	
	30 °C	--	0,1587	--
		0,0241	0,0953	0,2537
		0,0227	0,0821	0,2773
		0,0164	0,0658	0,2500
		0,0179	0,0558	0,3214
		0,0133	0,0506	0,2640
		0,0126	0,0551	0,2294
0,0108		0,0577	0,1881	
0,0105	0,0562	0,1877		

Tableau (VI-8) : Coefficient de distribution et facteur de séparation des systèmes
Eau+DMAC+Alcools à 25 et 35°C.

<i>Eau(1)+DMAC(2) +Alcools (3)</i>	D_2	D_1	β	
<i>Pentanol-1</i>	25°C	3,5422	0,1238	28,6091
		2,6842	0,1458	18,4101
		2,3607	0,1760	13,4096
		2,1473	0,2189	9,8083
		1,7904	0,2750	6,5100
		1,6261	0,3253	4,9979
		2,5338	0,1309	19,3573
	35°C	2,9223	0,1594	18,3306
		2,3667	0,1976	11,9731
		2,1591	0,2443	8,8364
		1,7497	0,3064	5,7104
		1,6089	0,3536	4,5496

<i>Hexanol-1</i>	25°C	7,7112	0,1065	72,3775
		5,8850	0,1511	38,9255
		4,3836	0,1815	24,1479
		3,3744	0,2213	15,2444
		2,6463	0,2722	9,7186
		2,0478	0,3815	5,3678
	35°C	4,6894	0,1390	33,7315
		4,8424	0,1803	26,8494
		3,7769	0,2154	17,5281
		2,8996	0,2535	11,4348
		2,2949	0,3092	7,4201
		1,8805	0,4148	4,5334

Les facteurs de séparation obtenus pour les deux systèmes ternaires ont des valeurs variant de 4,549 à 28,61 et de 4,53 à 72,37 pour *Pentanol-1* et *Hexanol-1*, respectivement. Ces valeurs obtenues dans ce travail sont comparées à celles rapportées pour un certain nombre de solvants mentionnés sur la figure (VI-19) suivante : [12,13]

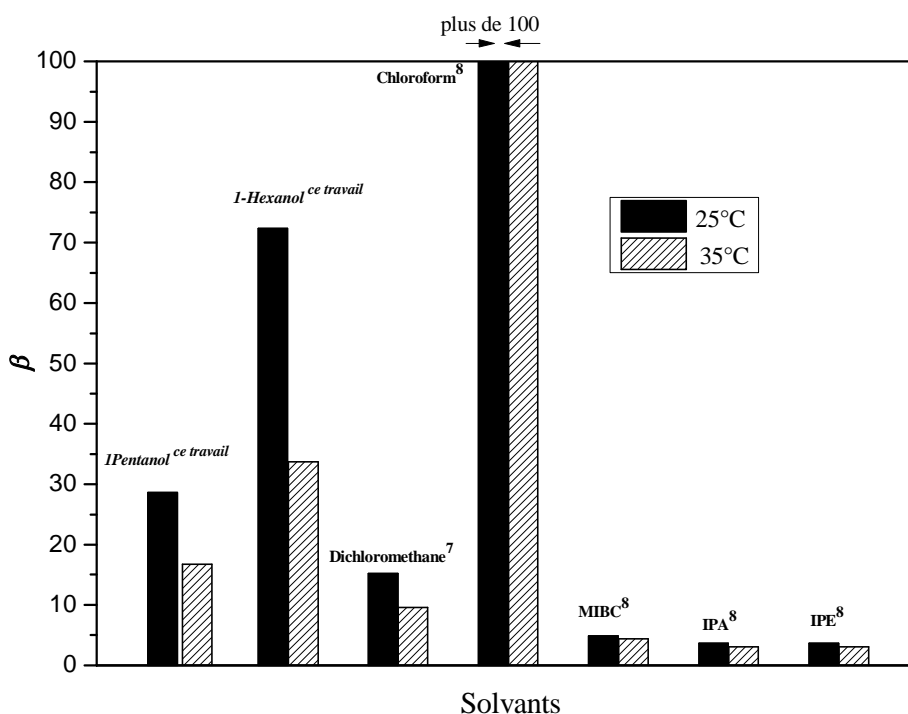


Figure (VI-19) : Comparaison de facteur de séparation de *DMAC* avec différents solvants

Les valeurs de facteur de séparation les plus élevées sont atteintes pour le *chloroforme*, ce facteur diminue dans l'ordre suivant : *Chloroforme* > *Hexanol-1* > *Pentanol-1* > *Dichlorométhane* > méthylisobutylketon (*MIBK*) > isopropylacetate (*IPA*) => isopropylether (*IPE*) à deux températures. Cette comparaison nous aide à sélectionner le solvant approprié pour l'extraction du *DMAC* à partir de l'eau.

Par contre, les coefficients de distribution et les facteurs de séparation de *DMAC* diminuent légèrement avec l'augmentation de la température. La température inférieure de 25°C fournit les valeurs les plus élevées du coefficient de distribution et de sélectivité (c'est-à-dire une solubilité plus élevée du *DMAC* dans la phase riche en *Hexanol-1*) et elle diminue lorsque la température augmente, ce qui est en accord avec de nombreux résultats publiés. [14-15]

Notons que l'effet de la température pour le *pentanol-1* n'est pas perceptible. Ceci pourrait être expliqué par la chaleur de dissolution du *DMAC* dans l'eau et le *pentanol-1* qui présentait une différence relativement faible. Ces résultats indiquent que la basse température est avantageuse pour le processus d'extraction.

VI.1.4. Modélisation des résultats expérimentaux

La fiabilité des données expérimentales (conodales), a été confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi quatre corrélations, corrélation *d'Othmer-Tobias*, *Hand*, *Ishida* et *Bchman-Brawn* [16,17,18,19]. Les coefficients ainsi que les facteurs de corrélation (R^2) des équations de corrélation utilisées ont été déterminés graphiquement et les différentes valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau (VI-9).

Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations ont été déterminés directement par ORIGIN 8.5. Un facteur de corrélation (R^2) proche de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales. Ceci est montré dans les figures de (VI-20) à (VI-27) pour tous les systèmes étudiés.

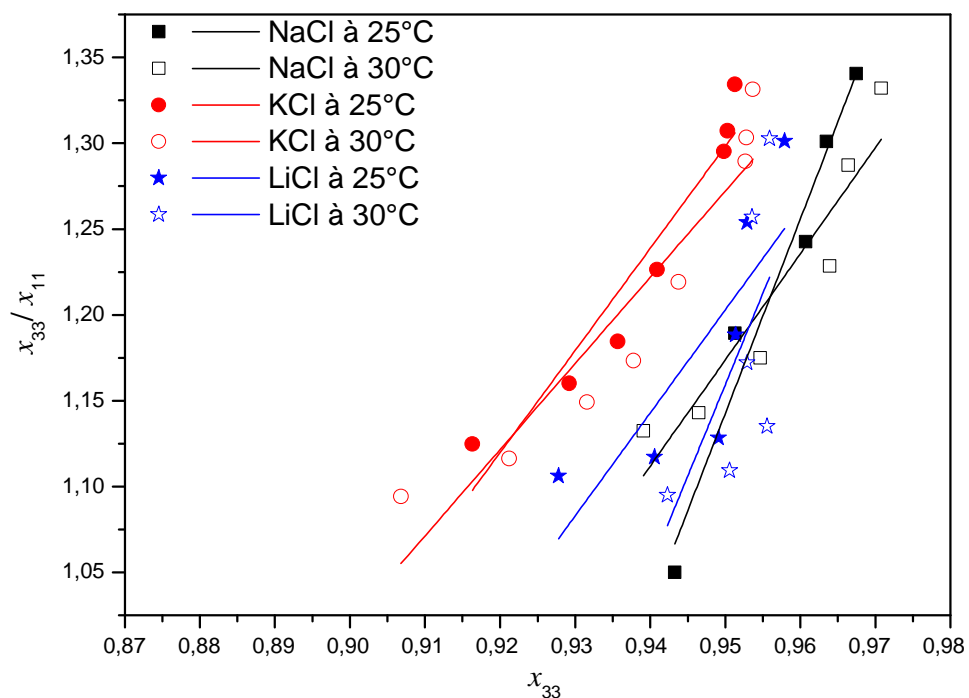


Figure (VI-20) : Corrélation de *Bachman-Brawn* pour le système *Eau + Sels + Butanone*

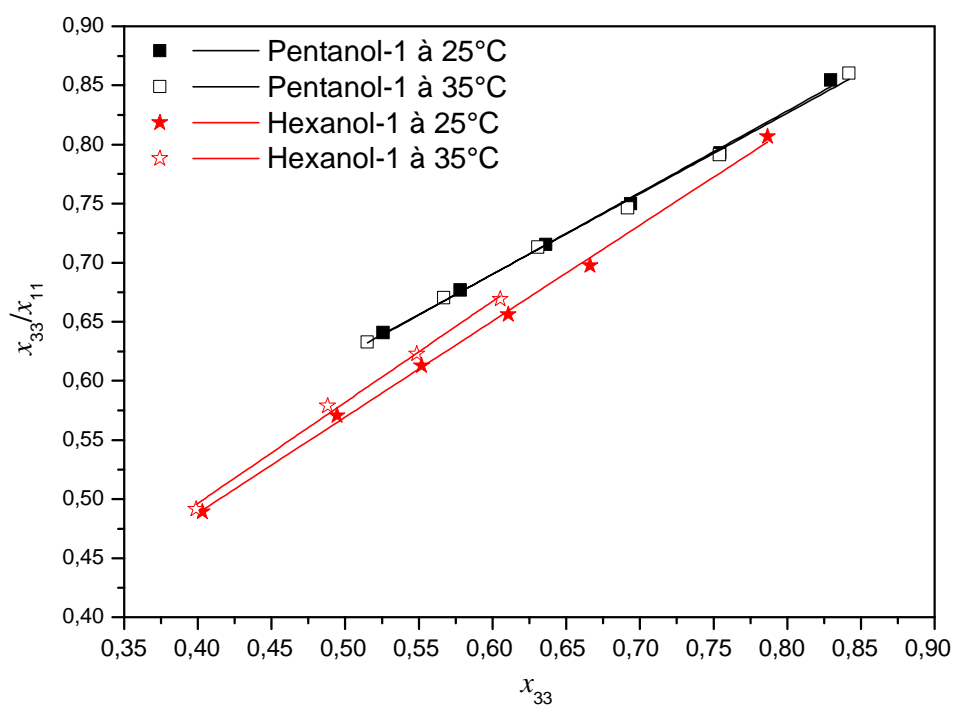


Figure (VI-21) : Corrélation de *Bachman-Brawn* pour le système *Eau + DMAC + Alcools*

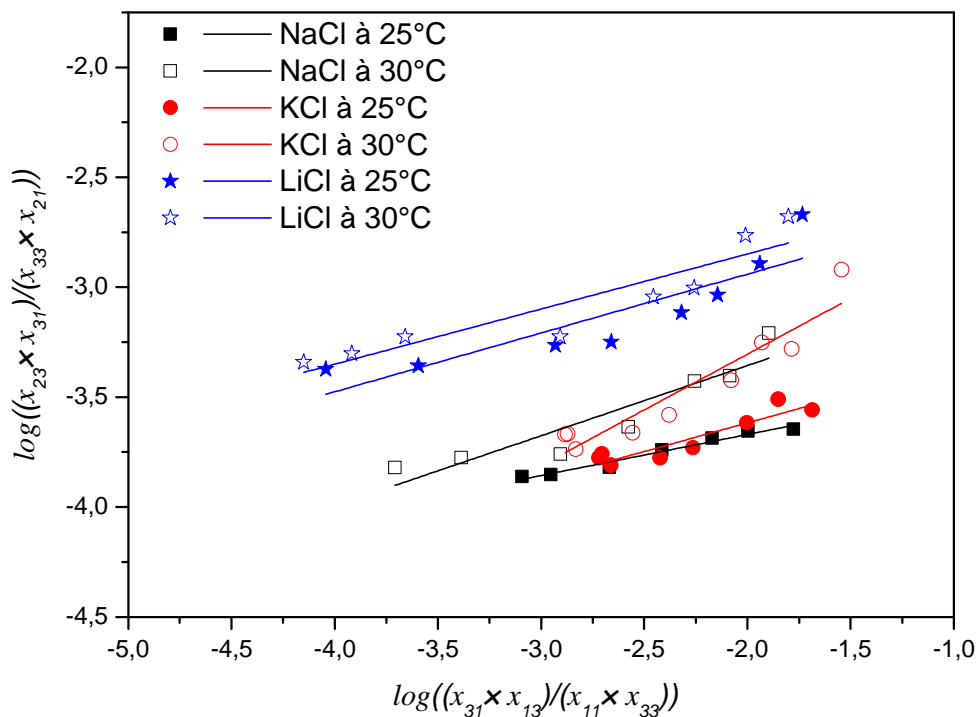


Figure (V-22) : Corrélation d'Ishida pour le système Eau + Sels + Butanone

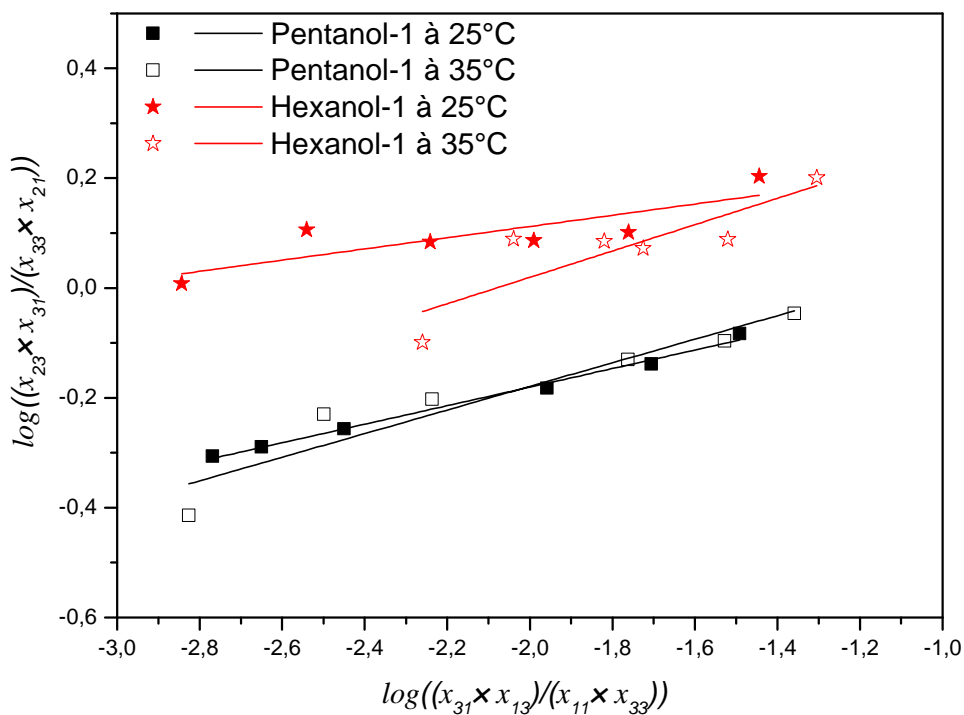


Figure (VI-23) : Corrélation d'Ishida pour le système Eau + DMAC + Alcools

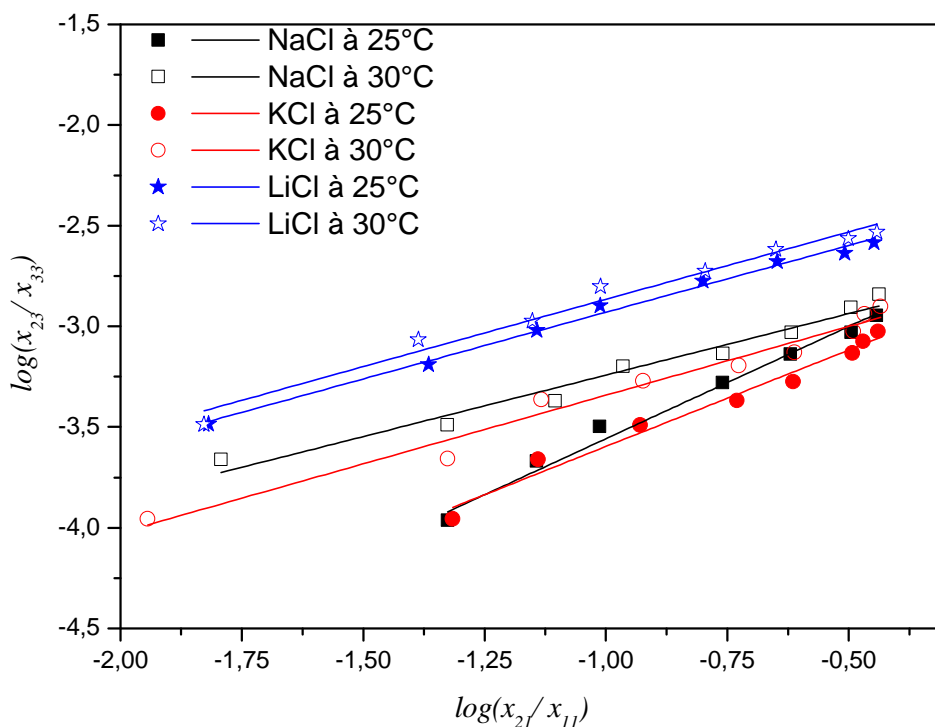


Figure (VI-24) : Corrélation de Hand pour le système Eau + Sels + Butanone

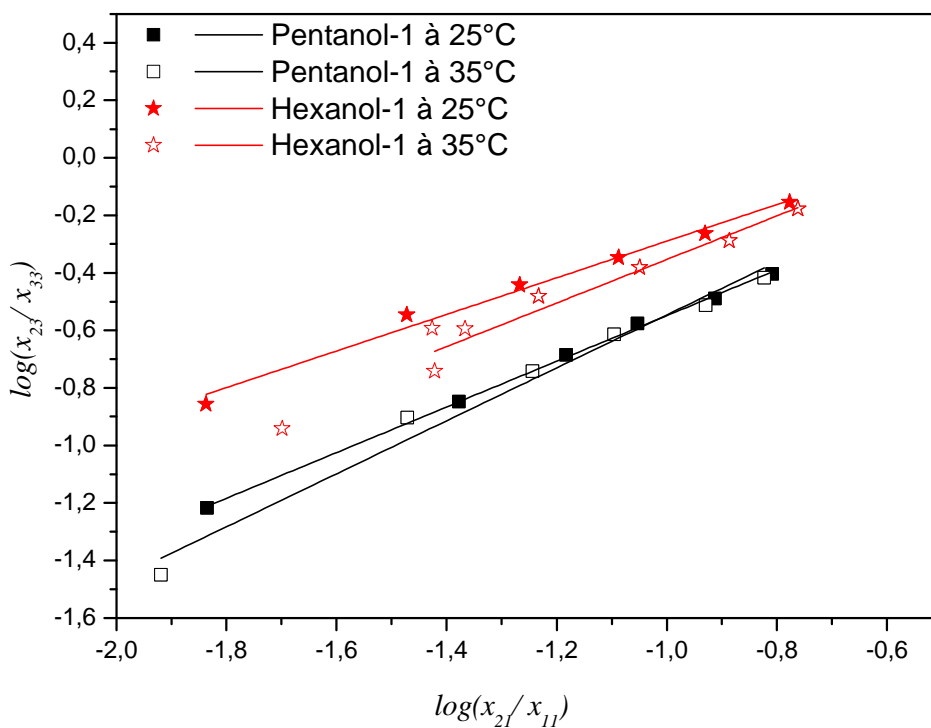


Figure (VI-25) : Corrélation de Hand pour le système Eau + DMAC + Alcools

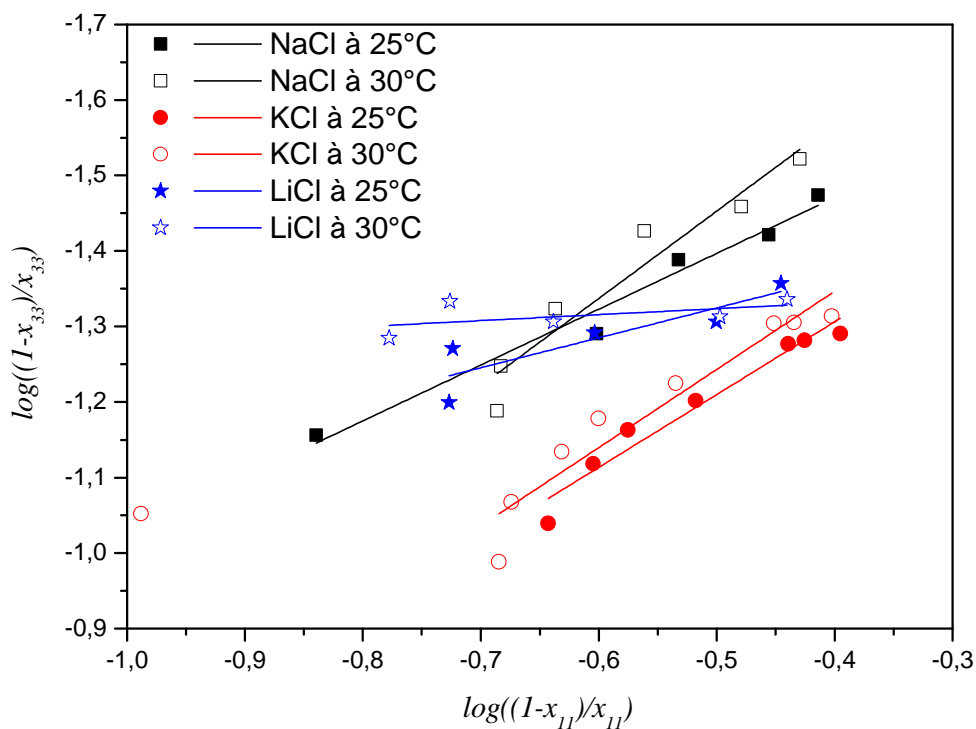


Figure (VI-26) : Corrélation d'Othmer-Tobias pour le système Eau + Sels + Butanone

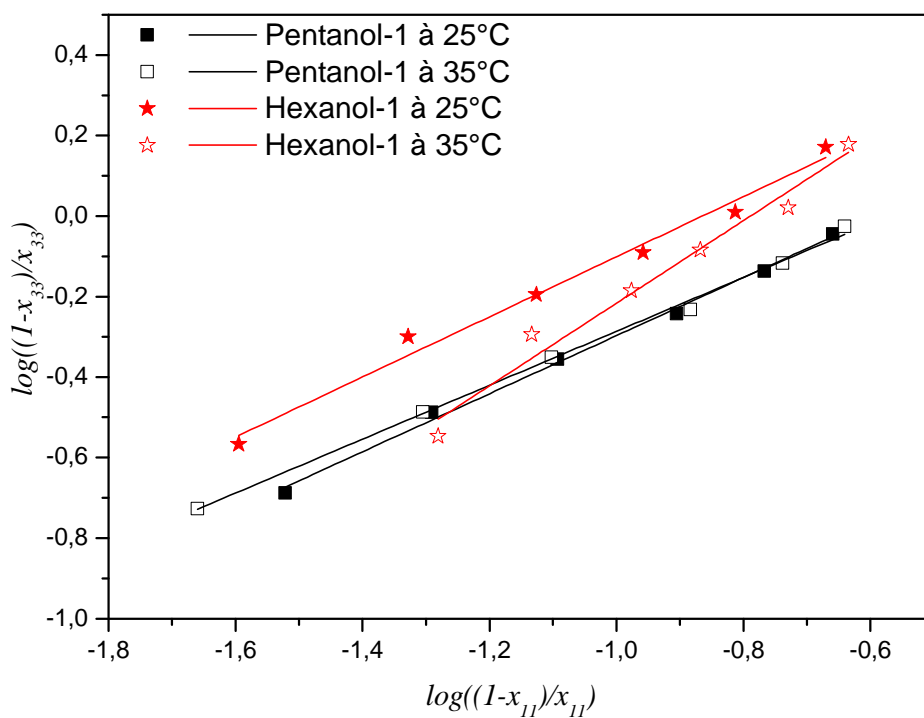


Figure (VI-27) : Corrélation d'Othmer-Tobias pour le système Eau + DMAC + Alcools

Tableau (VI-9) : Constantes des corrélations pour les systèmes (*Eau+sels+Butanone*)
et (*Eau+DMAC+alcools*) à 25, 30 et 35 °C.

Bachman-Brown						
Systèmes		Constantes			R^2	
<i>Eau+Butanone+Sels</i>	<i>NaCl</i>	25°C	$a_1 = 11,3281$	$b_1 = -9,61922$	0,95392	
		30°C	$a_1 = 6,18137$	$b_1 = -4,69857$	0,86457	
	<i>KCl</i>	25°C	$a_1 = 5,94548$	$b_1 = -4,35004$	0,90982	
		30°C	$a_1 = 5,01833$	$b_1 = -3,49536$	0,86857	
	<i>Eau+Alcools+DMAC</i>	<i>LiCl</i>	25°C	$a_1 = 5,99751$	$b_1 = -4,49477$	0,56581
			30°C	$a_1 = 10,62998$	$b_1 = -8,93927$	0,26001
<i>Pentanol-1</i>		25°C	$a_1 = 0,69098$	$b_1 = 0,27568$	0,99665	
		35°C	$a_1 = 0,6815$	$b_1 = 0,28137$	0,99652	
<i>Hexanol-1</i>		25°C	$a_1 = 0,81204$	$b_1 = 0,16337$	0,99766	
		35°C	$a_1 = 0,85532$	$b_1 = 0,15426$	0,99325	
Ishida						
Systèmes		Constantes			R^2	
<i>Eau+Butanone+Sels</i>	<i>NaCl</i>	25°C	$a_2 = 0,18671$	$b_2 = -3,29657$	0,96384	
		30°C	$a_2 = 0,31937$	$b_2 = -2,71775$	0,84344	
	<i>KCl</i>	25°C	$a_2 = 0,2602$	$b_2 = -3,09676$	0,83669	
		30°C	$a_2 = 0,50727$	$b_2 = -2,29003$	0,87764	
	<i>LiCl</i>	25°C	$a_2 = 0,26755$	$b_2 = -2,4055$	0,75499	
		30°C	$a_2 = 0,25078$	$b_2 = -2,34703$	0,82757	
<i>Eau+Alcools+DMAC</i>	<i>Pentanol-1</i>	25°C	$a_2 = 0,16878$	$b_2 = 0,15702$	0,99121	
		35°C	$a_2 = 0,21487$	$b_2 = 0,25046$	0,88797	
	<i>Hexanol-1</i>	25°C	$a_2 = 0,10216$	$b_2 = 0,3163$	0,62505	
		35°C	$a_2 = 0,23992$	$b_2 = 0,4992$	0,66807	
Hand						
Systèmes		Constantes			R^2	
<i>Eau+Butanone+Sels</i>	<i>NaCl</i>	25°C	$a_3 = 1,1140$	$b_3 = -2,4436$	0,9868	
		30°C	$a_3 = 0,6106$	$b_3 = -2,6312$	0,9646	
	<i>KCl</i>	25°C	$a_3 = 0,9585$	$b_3 = -2,6379$	0,9759	
		30°C	$a_3 = 0,6824$	$b_3 = -2,6591$	0,9705	
	<i>LiCl</i>	25°C	$a_3 = 0,6631$	$b_3 = -2,2665$	0,9924	
		30°C	$a_3 = 0,6688$	$b_3 = -2,1966$	0,9740	
<i>Eau+Alcools+DMAC</i>	<i>Pentanol-1</i>	25°C	$a_3 = 0,7939$	$b_3 = 0,2453$	0,9988	
		35°C	$a_3 = 0,9171$	$b_3 = 0,3707$	0,9824	
	<i>Hexanol-1</i>	25°C	$a_3 = 0,6368$	$b_3 = 0,3473$	0,9875	
		35°C	$a_3 = 0,7573$	$b_3 = 0,4131$	0,9651	
Othmer -Tobias						
Systèmes		Constantes			R^2	
<i>Eau+Butanone+Sels</i>	<i>NaCl</i>	25°C	$a_4 = -0,7393$	$b_4 = -1,7664$	0,9678	
		30°C	$a_4 = -1,1562$	$b_4 = -2,0308$	0,9129	
	<i>KCl</i>	25°C	$a_4 = -0,964$	$b_4 = -1,6918$	0,9474	
		30°C	$a_4 = -1,035$	$b_4 = -1,7605$	0,911	
	<i>LiCl</i>	25°C	$a_4 = -0,3959$	$b_4 = -1,5225$	0,7004	
		30°C	$a_4 = -0,0790$	$b_4 = -1,3631$	0,9571	
<i>Eau+Alcools+DMAC</i>	<i>Pentanol-1</i>	25°C	$a_4 = 0,721$	$b_4 = 0,4239$	0,9965	
		35°C	$a_4 = 0,7441$	$b_4 = 0,4444$	0,9846	
	<i>Hexanol-1</i>	25°C	$a_4 = 0,7464$	$b_4 = 0,6453$	0,9863	
		35°C	$a_4 = 1,026$	$b_4 = 0,8092$	0,9770	

A partir du tableau (VI-9), il est clair que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2), en majorité, sont toutes supérieures à 0.97, ceci peut illustrer un degré élevé de fiabilités des données expérimentales.

Pour ce qui est du modèle de *Hand*, il semble être le meilleur à décrire l'équilibre liquide-liquide pour le système *Eau+Sels+Butanone* que les corrélations de *Bachman-Brown*, *Ishida* et *Othmer-Tobias*, ce qui confirme sa précision. Par contre, pour le système *Eau+DMAC+Alcools* nous remarquons que seule la corrélation d'*Ishida* semble être la moins indiquée pour représenter les données d'équilibre liquide-liquide de ce système et cela signifie la bonne cohérence de nos résultats expérimentaux.

Sur la figure (VI-28) nous voyons la présentation des erreurs résiduelles en fonction des réponses prévues pour le système *Eau+DMCA+Alcools*. En général, cette figure présente une bonne présentation des résidus avec les deux équations de fiabilité de *Hand* et *Othmer-Tobias* (distribution d'hétéroscédasticité et distribution symétrique autour de la ligne zéro sans résidus importants) ce qui suggère que l'hypothèse, selon laquelle la relation est linéaire est raisonnable. Il convient également de noter que ce graphique aidera à décider si un modèle linéaire est approprié pour les données observées.

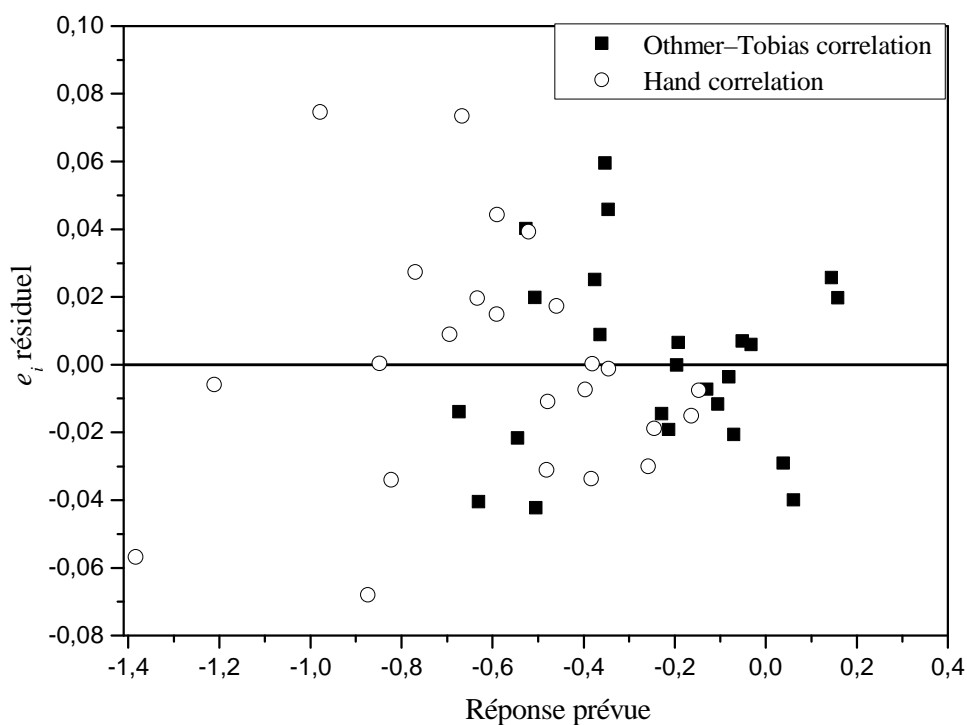


Figure (VI-28) : tracé des résidus par rapport à la réponse prévue pour deux équations de fiabilité.

VI.1.5. Corrélation de *Setschenow*

Pour confirmer les résultats obtenus expérimentalement concernant l'effet de cation sur l'équilibre entre l'*Eau* et *Butanone*, la corrélation par l'équation de *Setschenow* [5,17,18,19] a été appliquée sur les données d'équilibre obtenues pour les systèmes *Eau+Sels+Butanone* et les résultats obtenus sont présentés dans les figures (VI-29), (VI-30) et (VI-31). Les valeurs calculées des coefficients de *Setchenow* k_{S1} , k_{S2} ainsi que les coefficients de corrélation R^2 sont figurés dans le tableau (VI-10).

Le coefficient de corrélation R^2 pour toutes les corrélations était presque à l'unité et la linéarité des tracés indiquait le degré de cohérence thermodynamique des valeurs de l'équilibre liquide-liquide mesuré pour les systèmes binaires considérés.

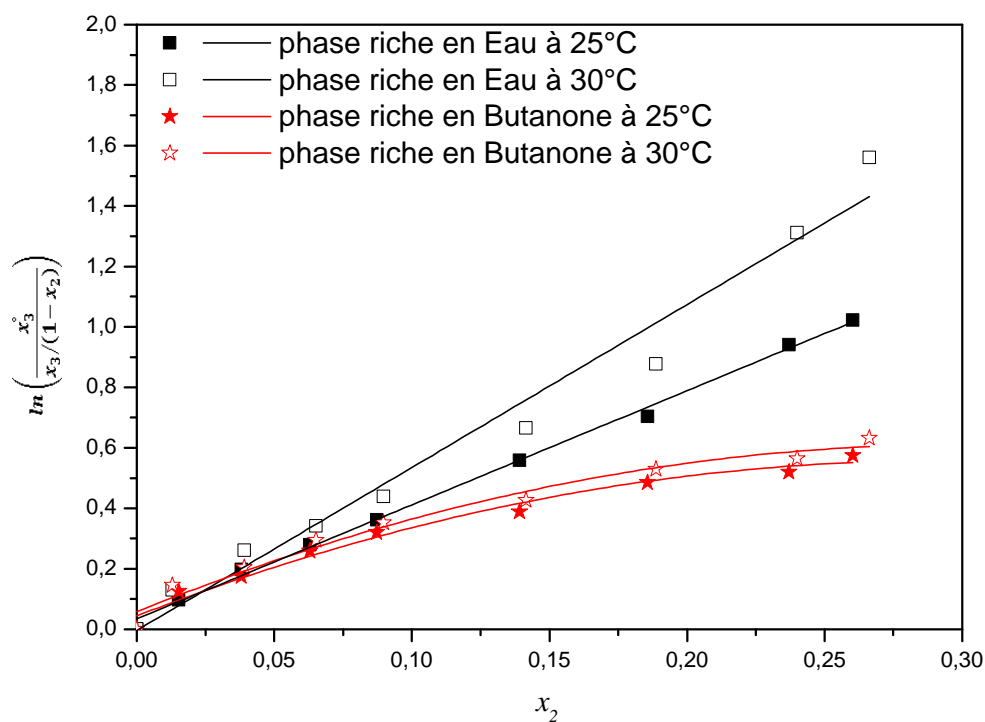


Figure (VI-29) : Corrélation des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de *Setschenow* pour le système *Eau+NaCl+Butanone* à 25 et 30°C.

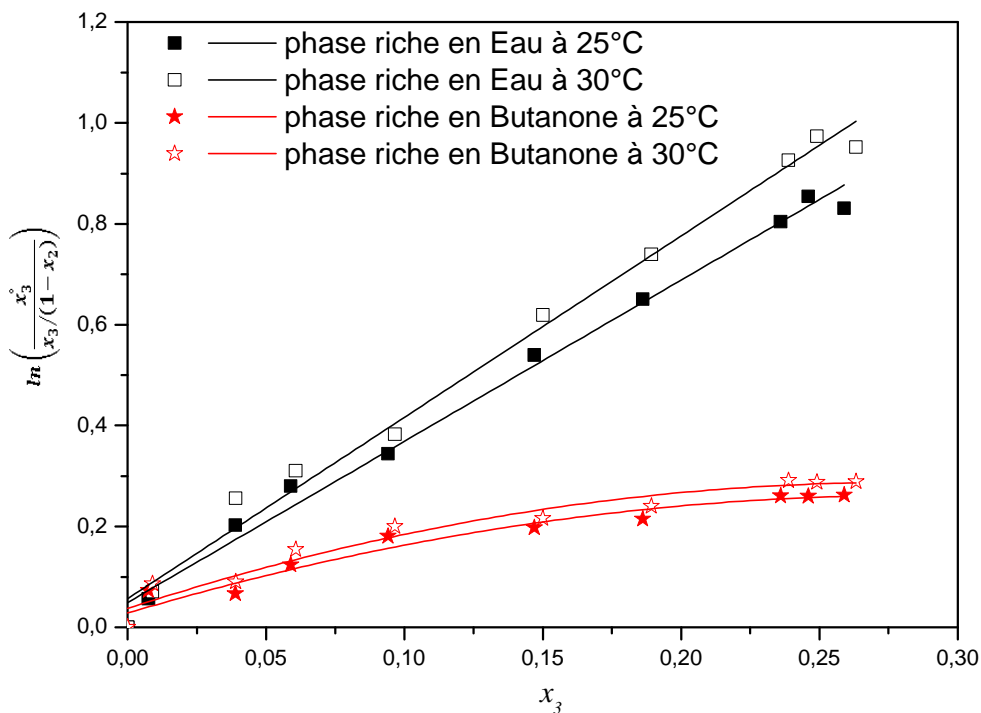


Figure (VI-30) : Corrélation des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de Setschenow pour le système *Eau+KCl+Butanone* à 25 et 30°C.

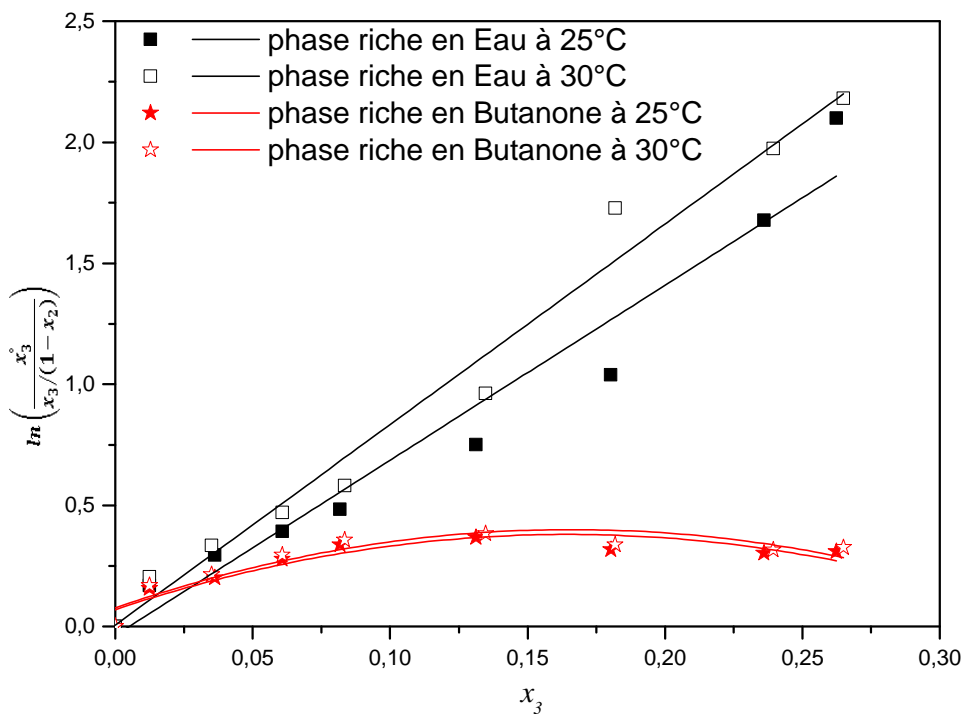


Figure (VI-31) : Corrélation des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de Setschenow pour le système *Eau+LiCl+Butanone* à 25 et 30°C.

Les graphiques illustrés dans les figures (VI-29), (VI-30) et (VI-31) présentent l'équation de *Setschenow* [17,18], mentionnée précédemment dans le 5^{ième} chapitre, et les valeurs des constantes et du coefficient de corrélation sont résumées dans le tableau suivant.

Les coefficients de corrélation indiqués dans le tableau se sont avérés presque égaux à l'unité, ce qui indique une bonne corrélation linéaire des tracés suggérant le degré de cohérence thermodynamique des valeurs d'équilibre liquide-liquide mesurées pour les systèmes binaires testés.

On constate que la valeur de k_{S1} pour *LiCl* est supérieure à celles obtenues pour *NaCl* et *KCl*. Ce résultat suggère un effet de «*Salting-Out*» plus important de *LiCl* que *NaCl* et *KCl* pour les deux températures. D'autre part les valeurs de k_{S1} obtenues dans cette étude pour *NaCl* et *KCl* à 25°C ont été comparées aux résultats rapportés par *Li & al.* [5]. Les différences de k_{S1} (*NaCl* et *KCl*) n'étaient pas significatives ce qui indique un accord élevé entre les deux ensembles de données expérimentales *ELL*.

Tableau (VI-10) : Valeurs calculées des paramètres de l'équation de *Setschenow* pour les mélanges *Eau + Butanone + Sels*.

T (°C)	systèmes	Phase riche en <i>Eau</i>		Phase riche en <i>Butanone</i>		
		k_{S1}	R^2	k_{S1}	k_{S2}	R^2
25	<i>Eau+Butanone+NaCl</i>	3.8	0.9947	3.10	-6.32	0.9621
		3.74 ^a	0.9958 ^a	2.954 ^a	-5.75 ^a	0.9472 ^a
	<i>Eau+Butanone+KCl</i>	3.20	0.9900	1.63	-2.85	0.9430
		3.045 ^a	0.9805 ^a	1.83 ^a	-3.52 ^a	0.986 ^a
	<i>Eau+Butanone+LiCl</i>	7.03	0.9800	3.76	-11.4	0.9225
	30	<i>Eau+Butanone+NaCl</i>	5.40	0.9734	3.25	-6.41
<i>Eau+Butanone+KCl</i>		3.64	0.9890	1.79	-3.20	0.9400
<i>Eau+Butanone+LiCl</i>		8.28	0.9800	3.89	-11.75	0.9200

^a données expérimentales obtenues par *Li et al.* [5]

VI.2. MODELISATION THERMODYNAMIQUE

VI.2.1. Prédiction des résultats des équilibres liquides-liquides pour les systèmes binaires

VI.2.1.1. le modèle *Extended Modified-UNIQUAC*

✦ *présentation du modèle*

Afin de corrélérer les données ELL pour le système *Eau+Sels+Butanone*, un modèle *UNIQUAC* modifié a été utilisé. Ce modèle, décrits auparavant dans le chapitre II, est une équation de composition locale dérivée par en ajoutant à l'*UNIQUAC* original [20] : le *Debye-Hückel term* [21] et le *Born term* [22].

Concernant les paramètres de modèle *UNIQUAC*, le volume moléculaire (r_i) et paramètres de surface (q_i) pour l'*Eau*, *Butanone*, les cations (Na^+ , K^+ et Li^+) et l'anion *Cl* ont été pris à partir de la base de données d'*Aspen-Hysys* et présentés dans le tableau (VI-11)

D'autre part, les droites de conjugaison expérimentales des données d'équilibre du système *Eau+Sels+Butanone* ont été utilisées pour estimer les paramètres d'interactions binaires a_{ij} du modèle *Extended Modified-UNIQUAC*.

✦ *Identification des paramètres*

Les paramètres d'interaction de : *Eau-Butanone*, *ion-ion* et *Butanone-ion* ont été adaptés au conodales expérimentales à 25 et 30°C à l'aide d'un programme informatique itératif basé sur les critères d'isoactivité avec les équations dérivées des règles de sommation et balance de masse globale. Ainsi, les douze paramètres d'interactions ont été déterminés en minimisant les différences entre les fractions massiques expérimentales et calculées pour chaque composants sur toutes les conodales à l'aide de la fonction objective *Sinex*. [20,23]

$$OF = \sum_{j=1}^{M_t} \sum_{i=1}^{N_C} \left[(w_{ij}^{cal} - w_{ij}^{exp})_I^2 (w_{ij}^{cal} - w_{ij}^{exp})_{II}^2 \right] \quad (VI-1)$$

Où :

M_t et N_C : sont le nombre de conodales et le nombre de composants.

w^{exp} et w^{cal} : les fractions massiques expérimentales et calculées.

I, II, i et j représentent : les phases à l'équilibre, les constituants et les droites de conjugaison, respectivement.

La fonction objective a été minimisée avec *Honbrid Honbly-Krill Hybrid (MAKHA)* [24] et la précision de la corrélation de données a été estimée par le biais de la déviation de l'erreur quadratique moyenne *RMSD (Root-Mean Square Déviation)* qui est exprimée comme suit:

$$RMSD = \left(\frac{\sum_{j=1}^{M_I} \sum_{i=1}^{N_C} \left((w_{ij}^{\text{exp}} - w_{ij}^{\text{calc}})_I + (w_{ij}^{\text{exp}} - w_{ij}^{\text{calc}})_II \right)^2}{2M_I N_C} \right)^{1/2} \quad (\text{VI-2})$$

Les valeurs des paramètres d'interaction ajustées du modèle *Extended Modified-UNIQUAC* et les valeurs *RMSD* pour les systèmes électrolytes sont présentées dans le tableau (VI-12). Les erreurs de progression variaient de 10,88 à 36,22% où le système binaire avec sel a montré le plus haut ajustement avec ce modèle thermodynamique. Notez bien que les erreurs de modélisation ont augmenté avec la température indiquant que les trois systèmes ternaires ont présenté un diagramme de phase plus complexe pour être corrélé et simulé.

Tableau (VI-11) : Les paramètres structurels *UNIQUAC* r et q

Composants	r	q
<i>Eau</i>	0.9200	1.3997
<i>Butanone</i>	3.2479	2.8760
Na^+	0.182	0.326
K^+	0.452	0.596
Li^+	0.056	0.149
Cl^-	1.020	1.025

Tableau (VI-12): Paramètres d'interactions binaires et valeurs *RMSD* de corrélation par le modèle *Extended Modified-UNIQUAC* pour *ELL* du système *Eau+Sels+Butanone*.

		25°C		30°C	
<i>Eau(1) + Butanone(2) + Na⁺(3) + Cl⁻(4)</i>					
<i>i-j</i>	<i>a_{ij}(K)</i>	<i>a_{ji}(K)</i>	<i>a_{ij}(K)</i>	<i>a_{ji}(K)</i>	
1-2	268.24	344.05	279.78	315.75	
1-3	-1243.85	-1045.66	-1296.23	-1108.52	
1-4	1275.21	-122.47	-1268.92	-137.82	
2-4	1308.92	1465.54	1289.88	1438.15	
3-4	-354.81	-406.92	-329.73	387.66	
<i>RMSD (%)</i>	0.7562		0.7806		
<i>Eau(1) + Butanone(2) + K⁺(3) + Cl⁻(4)</i>					
1-2	124.62	228.34	142.45	312.66	
1-3	-1458.60	-678.05	-1472.68	-651.47	
1-4	1947.58	1892.33	1982.05	1835.72	
2-4	-1734.25	1923.58	-1751.92	1950.24	
3-4	-1248.49	-1085.63	-1182.22	-1127.89	
<i>RMSD (%)</i>	0.5657		0.5893		
<i>Eau(1) + Butanone(2) + Li⁺(3) + Cl⁻(4)</i>					
1-2	48.64	345.82	77.58	505.86	
1-3	-1948.59	-629.56	-1971.25	-722.3	
1-4	-1746.24	1385.24	-1758.33	1295.21	
2-4	1499.82	1846.77	1657.08	1784.66	
3-4	-1623.05	-353.09	-1568.79	-389.45	
<i>RMSD (%)</i>	0.5258		0.5428		

VI.2.1.2. le modèle ANN

✦ *présentation du modèle*

Le réseau de neurones artificiels (ANN) a également été considéré pour prédire le comportement des mélanges d'électrolyte étudiés. Le modèle ANN est une approche robuste en boîte noire capable d'établir des relations non linéaires entre les entrées et les sorties variables d'un système à l'étude. [25]

Le Perceptron multicouche (MLP) a été utilisé comme unité de traitement de données avec un réseau à propagation directe (*feed for ward*) pour le modèle ANN. Ce modèle comprenait trois types de couches: entrée, cachée et sortie. Le nombre de neurones en couches d'entrée et de sortie est égal à la valeur correspondante à l'ensemble de paramètres de données d'entrée et de sortie, respectivement.

En outre, le nombre de couches cachées et leurs neurones ont été obtenus par une méthode d'essai-erreur grâce à la construction de différents réseaux. Les poids synaptiques et les biais sont les paramètres du modèle *ANN*. Un algorithme doit être appliqué afin d'ajuster ces paramètres en utilisant l'erreur de modélisation en tant que mesure de performance [26]. Par conséquent, le modèle *ANN* a été formé pour atteindre une valeur minimale dans les poids carrés et les erreurs sur plusieurs itérations [27].

✦ Identification des paramètres

Dans cette étude, les données *ELL* (56 droites de conjugaison) ont été divisées au hasard en train et ensemble de test. 75% de tous les points de données (42 droites de conjugaison) ont été choisis au hasard pour le train fixé pour construire le réseau neuronal *MLP*. Les 25% restants des points de données (14 droites de conjugaison) ont été utilisés, pour l'ensemble de tests, pour valider le modèle *ANN*.

La température (T), la composition de trois composants (Z_1 , Z_2 et Z_3), le poids moléculaire (M_w), le point de fusion (M_p) et l'indice de réfraction (η) des sels ont été considérés comme des paramètres d'entrée. Ces données d'entrée ont été utilisées pour développer le modèle *ANN*. Le coefficient de distribution de soluté β (chapitre I-eq 4) a été considéré comme un paramètre de sortie pour la modélisation *ANN*. Les domaines de paramètres considérés dans cette étude sont mentionnés dans le tableau (VI-13).

Tableau (VI-13) : Domaines de paramètres *ELL* du système *Eau+Sels+Butanone* considérés pour le modèle *MLP-ANN*

Type de données	Propriétés	Minimum	Maximum
Entrées	Températures (T , K)	298.15	303.15
	Fraction massique d' <i>Eau</i> (Z_1)	0.0278	0.8983
	Fraction massique de <i>Butanone-2</i> (Z_2)	0.0012	0.9708
	Fraction massique de Sel (Z_3)	0	0.2662
	Masse molaire de sel (M_w , g/mol)	42,394	74,5
	Point de fusion de sel (M_p , K)	878	1075
	Indice de réfraction de sel (η)	1,495	1,662
Sortie	β	0,0381	0,1587

Il faut mentionner que la composition de trois composants des deux phases riche en *Eau* et riche en *Butanone* peut être obtenue à partir de β en se basant sur l'hypothèse que la composition en sel dans la phase riche en *Butanone* est nulle.

Les données d'entrée et de sortie ont été normalisées et mises à l'échelle entre 0 et 1 avant la modélisation ANN. En revanche, Des calculs préliminaires ont été effectués pour identifier la meilleure architecture du modèle ANN pour modéliser les données d'équilibre.

La figure (VI-32) montre la structure optimale du modèle ANN utilisé dans cette étude. Il comprenait une couche cachée avec 10 neurones. Le tableau (VI-14) regroupe les poids synaptiques et les biais obtenus pour le Modèle ANN, Tandis que, les résultats du modèle ANN pour la prédiction de β sont illustrés dans la figure (VI-33)

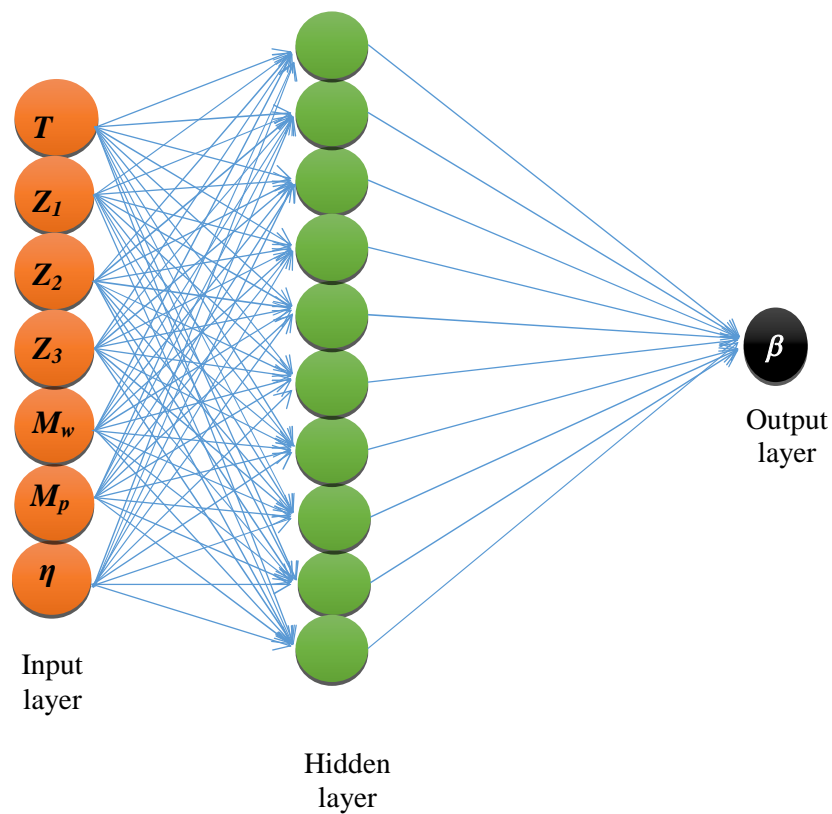


Figure (VI-32) : Architecture du modèle ANN utilisé pour la modélisation d'équilibre du système *Eau+Sels+Butanone*.

Tableau (VI-14) : Poids synaptiques et valeurs de biais du modèle *MLP-ANN* pour corrélation *ELL* du système *Eau +Sels+Butanone*

Neurone	Couche interne							Couche de sortie		
	poids							Biais	poids	Biais
	Temperature, K	Z ₁	Z ₂	Z ₃	M _{w,desel}	M _{p,desel}	η de sel			
1	92.1174	-32.6154	20.2314	-15.0697	24.236	1.1938	4.059			
2	201.6065	-9.8549	2.3324	1.9996	6.2727	23.6453	4.765	2.4724	-146.305	
3	-58.9187	-7.8255	-2.5015	-2.4258	-13.2312	35.7121	24.4393	-6.3772	20.9653	
4	-88.1816	16.1312	10.9243	-0.2265	-23.1521	3.0671	-11.166	0.1235	54.1521	
5	43.3759	-46.1603	-15.0293	-24.8161	-21.818	-13.4409	-13.1083	-0.1182	40.7107	1.3885
6	-151.713	-1.1445	7.6648	11.1184	5.3509	22.7312	3.9063	-8.3174	75.169	
7	249.3659	-9.7623	-22.7041	0.5381	1.9827	-10.1751	-2.831	-6.7875	-135.597	
8	-45.2057	-6.4768	42.6783	7.464	21.0294	-5.3219	-2.7678	0.1504	-4.6274	
9	-229.634	3.8529	6.4141	0.0359	2.3303	60.4167	-1.1281	0.2462	110.132	
10	-58.9771	6.1296	-28.2658	-5.6601	-4.4072	42.8924	0.3399	9.1991	32.9625	

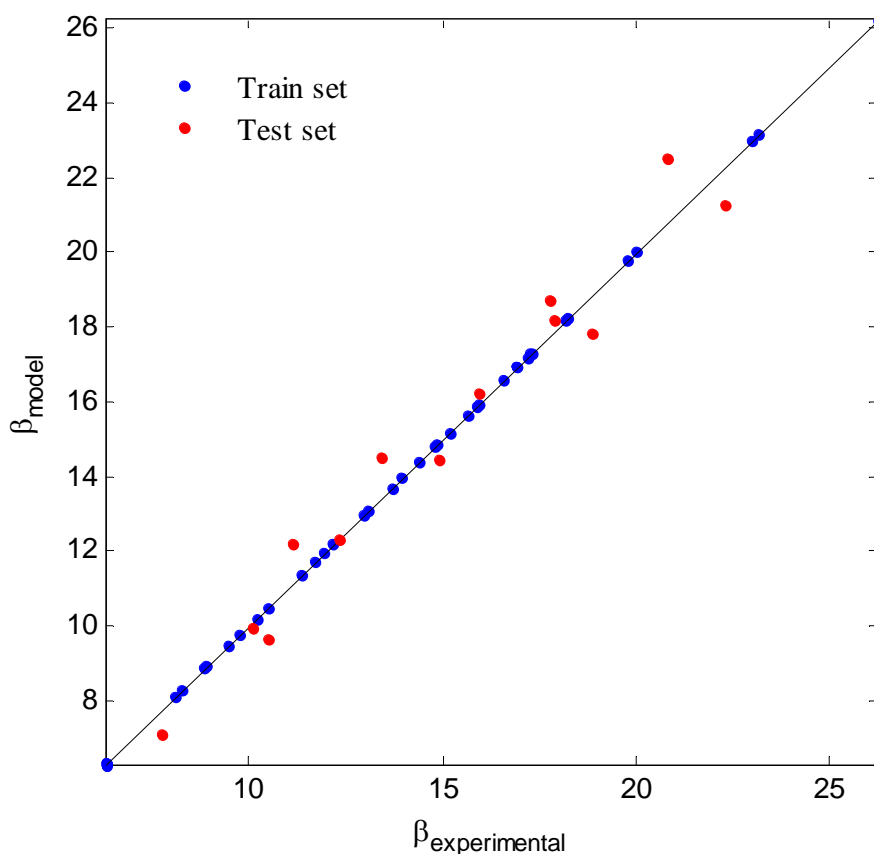


Figure (VI-33) : Diagramme croisé du coefficient de distribution de soluté prédit par le modèle *MLP-ANN* par rapport aux données expérimentales.

Les valeurs prédictives étaient proches de la ligne de 45° (diagonale du diagramme) pour tous les points de données du train et la majorité de points d'ensembles de test indiquent que le modèle *ANN* a prédit des valeurs précises pour les systèmes étudiés. De plus, le *RMSD* pour la prédiction d'*ELL* des systèmes ternaires était de 0,0016 pour le modèle *ANN*.

Les erreurs de modélisation variaient de 0,022 à 0,258 %, ce qui était inférieur à celles obtenues avec le modèle de coefficient d'activité. Enfin, les conodales prédictives et expérimentales du système *Eau+Sels+Butanone*, présentés dans l'annexe II, ont montré que le modèle *MLP-ANN* a réussi à corrélérer et à prédire le comportement de phase des systèmes ternaires *Eau+Sels+Butanone*

VI.2.2. Prédiction des résultats des équilibres liquides-liquides pour les systèmes ternaires

Les données expérimentales des conodales pour chaque système ternaire à 25 et 35 °C ont été corrélées à l'aide de modèles d'énergie libre de *Gibbs* en excès *UNIQUAC* et *NRTL* (voir chapitre II) [28,29,30,31].

Le coefficient d'activité (γ_i) du modèle *UNIQUAC* peut être exprimé comme suit :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j + q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{VI-3})$$

Le coefficient d'activité *NRTL* (γ_i) est donné par :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \tau_{ij} G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (\text{VI-4})$$

les indices i, j et k font référence aux composants.

A_{ij} :est le paramètre d'interaction binaire des modèles *UNIQUAC* et *NRTL*.

Z : est le nombre de coordination fixé à 10.

q_i et r_i : sont les paramètres de surface de *Van Der Waals* et la superficie d'un composant pour l'équation *UNIQUAC* qui ont été extraits de la banque de données de propriétés physiques *Aspen Plus V 8.4* et présentés dans le tableau (VI-15).

ϕ_i et θ_i : sont la fraction de segment et la fraction de surface.

G_{ji} , α_{ij} : sont le paramètre d'énergie et le caractère non aléatoire du modèle *NRTL*, qui a été fixé à 0,2.

Tableau (VI-15) : Les paramètres structurels *UNIQUAC* r et q

Composants	r	q
<i>Eau</i>	0.9200	1.3997
<i>DMAC</i>	3.7601	3.2760
<i>Pentanol-1</i>	4.5987	4.208
<i>Hexanol-1</i>	5.2731	4.748

Les modèles thermodynamiques ont été ajustés aux données observées par un programme *PC* itératif, dépendant du mélange, de la stratégie de *Newton-Raphson* et de la méthode de recherche méta-heuristique basée sur l'essai, à savoir *EHA* (*Elephant Herding Optimization Algorithm*) [32, 33]. Les paramètres ajustés des deux modèles de coefficient d'activité ont été obtenus en minimisant la fonction objective suivante :

$$\min F_{Obj} = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 fp_{ijk} (w_{ijk}^{cal} - w_{ijk}^{exp})^2 \quad (\text{VI-5})$$

où :

M : est le nombre de droites de conjugaisons expérimentales utilisées dans l'ajustement des données,

w_{exp} et w_{cal} : sont les fractions massiques expérimentales et calculées.

i, j et k : des indices correspondent respectivement au composant, à la phase et à la droite de conjugaison ;

fp_{ijk} correspond aux facteurs de pondération associés aux points expérimentaux qui ont été utilisés dans la corrélation des données.

La minimisation de la fonction objective a été effectuée en utilisant les paramètres d'interaction (A_{ij} et A_{ji}) comme variables de décision où *EHA* était le solveur d'optimisation.

EHA est un algorithme basé sur l'intelligence d'essaim nouvellement proposé qui s'inspire du comportement de troupeau du groupe d'éléphants qui combine les étapes d'exploitation et l'exploration de l'*EHA*.

Dans l'approche *EHA* originale, le processus d'intensification est effectué par l'opérateur de mise à jour et la nouvelle position (c'est-à-dire la solution) dépend de la meilleure solution actuelle dans la population [33].

L'*EHA* de base comprend les règles simplifiées suivantes [34] :

- ✦ Des éléphants appartenant à différents clans vivent ensemble dirigés par une matriarche. Tout clan a un nombre défini d'éléphants. Aux fins de la modélisation, nous supposons que chaque clan se compose d'un nombre égal et constant d'éléphants,
- ✦ les positions des éléphants dans un clan sont mises à jour en fonction de leur relation avec la matriarche. *EHA* modélise ce comportement à travers un opérateur de mise à jour,
- ✦ les éléphants mâles matures laissent leurs groupes familiaux vivre seuls. Nous supposons qu'à chaque génération, un nombre fixe d'éléphants mâles quittent leur clan. En conséquence, *EHA* modélise le processus de mise à jour à l'aide d'un opérateur de séparation,
- ✦ généralement ; la matriarche de chaque clan est l'éléphant femelle la plus âgée. Aux fins de modélisation et de résolution des problèmes d'optimisation, la matriarche est considérée comme l'éléphant le plus apte du clan. Grâce à plusieurs expériences de simulation informatique, l'impact des paramètres clés sur les performances du solveur d'optimisation est analysé et vérifié.

Pour chaque ensemble de variables (c'est-à-dire les paramètres d'interaction binaires) proposé par l'*EHA*, la méthode de *Newton-Raphson* a été utilisée pour la détermination des droites de conjugaisons avec le modèle thermodynamique correspondant. De plus, les performances de l'*EHA* ont été vérifiées en présence et en l'absence d'application d'équations de fermeture (c'est-à-dire *EHA-C* et *EHA*, respectivement) [35]. Ces équations décrivent une relation linéaire entre les paramètres d'interaction binaire des modèles de composition limitée pour les mélanges à plusieurs composants et peuvent être définies pour les systèmes ternaires comme suit:

$$A_{12} - A_{21} + A_{23} - A_{32} + A_{31} - A_{13} = 0 \quad (\text{VI-6})$$

Cette équation démontre que cinq paramètres d'interaction binaires isolés sont libres et, par conséquent, la minimisation de l'équation (VI-5) peut être effectuée en choisissant un grand nombre de cinq facteurs de choix A_{ij} et en utilisant l'équation (VI-6) pour décider celui qui reste.

La qualité de l'ajustement est évaluée à l'aide de deux équations statistiques ; l'écart quadratique moyen (*RMSD*) et l'écart relatif moyen (*ARD*) qui ont été calculés à l'aide des expressions suivantes [36] :

$$RMSD = \left(\frac{F_{Obj}}{6 \times M} \right)^{0.5} \quad (VI-7)$$

$$ARD = \frac{1}{6M} \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \left(\frac{|w_{ijk}^{exp} - w_{ijk}^{cal}|}{w_{ijk}^{exp}} \right) \quad (VI-8)$$

VI.2.2.1. Test des paramètres d'optimisation (*EHA*)

Les paramètres clés (facteur d'échelle α , facteur β et n_{Clan}) utilisés dans *EHA* jouent un rôle important dans les performances du solveur d'optimisation, par conséquent, de nombreux articles ont contribué à la recherche de la stratégie de paramétrage (c'est-à-dire expérimentale, empirique, dynamique...).

Dans ce travail, nous avons utilisé la stratégie expérimentale pour le paramétrage de l'*EHA*. Il faut noter que pour l'analyse statistique, sur chaque mélange ternaire 30 passages indépendants ont été effectués. Le mélange de référence implique les prédictions *ELL* pour le système ternaire (*Eau+DMAC+Pentanol-1*) à 25°C. Toutes les expériences sont implémentées sur *Sony Vaio- Intel Core i3-3227U GHz- 4 Go de RAM*.

VI.2.2.2. Effets de facteur d'échelle α , de facteur β et de n_{Clan} sur les performances de l'*EHA*

Les tableaux (VI-16), (VI-17) rapportent les valeurs *RMSD* obtenues en utilisant différentes valeurs de α et β , sachant que les meilleurs résultats sont mis en évidence en gras. Tous ces résultats sont présentés aussi sur les figures (VI-34).

D'après le tableau (VI-16), les résultats d'une analyse de sensibilité du facteur d'échelle α ont un effet sur les résultats obtenus par le solveur d'optimisation proposé. Lorsque α vaut 0.5, la précision d'optimisation et la stabilité du solveur proposé sont les plus excellentes pour les deux modèles thermodynamiques.

Tableau (VI-16) : Influence du facteur d'échelle α sur les performances de l'EHA

($\beta = 0.1$ et $n_{clan} = 5$)

α	UNIQUAC		NRTL	
	EHA	EHA-C	EHA	EHA-C
0.1	0.0334	0.0314	0.0328	0.0321
0.2	0.0315	0.0293	0.0327	0.0283
0.3	0.0221	0.0217	0.0198	0.0158
0.4	0.0106	0.0098	0.0045	0.0105
0.5	0.0013	0.0010	0.0015	0.00125
0.6	0.0085	0.0081	0.0088	0.0085
0.7	0.0152	0.0149	0.0175	0.0117
0.8	0.0253	0.0210	0.0325	0.0305
0.9	0.0882	0.08270	0.0965	0.0954
1	0.1214	0.1202	0.1258	0.1218

Tableau (VI-17) : Influence du facteur d'échelle β sur les performances de l'EHA

($\alpha = 0.5$ et $n_{clan} = 5$)

β	UNIQUAC		NRTL	
	EHA	EHA-C	EHA	EHA-C
0.1	0.0013	0.0010	0.0015	0.00125
0.2	0.0193	0.0182	0.0250	0.0204
0.3	0.0235	0.0218	0.0361	0.0312
0.4	0.041	0.0382	0.0395	0.0365
0.5	0.0418	0.0390	0.0398	0.0375
0.6	0.0457	0.040	0.0418	0.0411
0.7	0.0460	0.041	0.0506	0.0418
0.8	0.1078	0.0986	0.1302	0.1289
0.9	0.1452	0.1415	0.1450	0.1452
1	0.1552	0.1421	0.1680	0.16052

En revanche, lorsque la valeur β diminue, les performances de l'EHA sont améliorées, ce qui est clair dans le tableau (VI-17), qui regroupe les résultats de l'analyse de sensibilité du facteur β sur l'identification des paramètres binaires des équations de coefficient d'activité NRTL et UNIQUAC, une valeur relativement faible ($\beta = 0,1$), que l'on voit clairement sur les figures (VI-34), produit la solution optimale (correspondant aux valeurs de *RMSD* faibles) pour les deux modèles de coefficient d'activité.

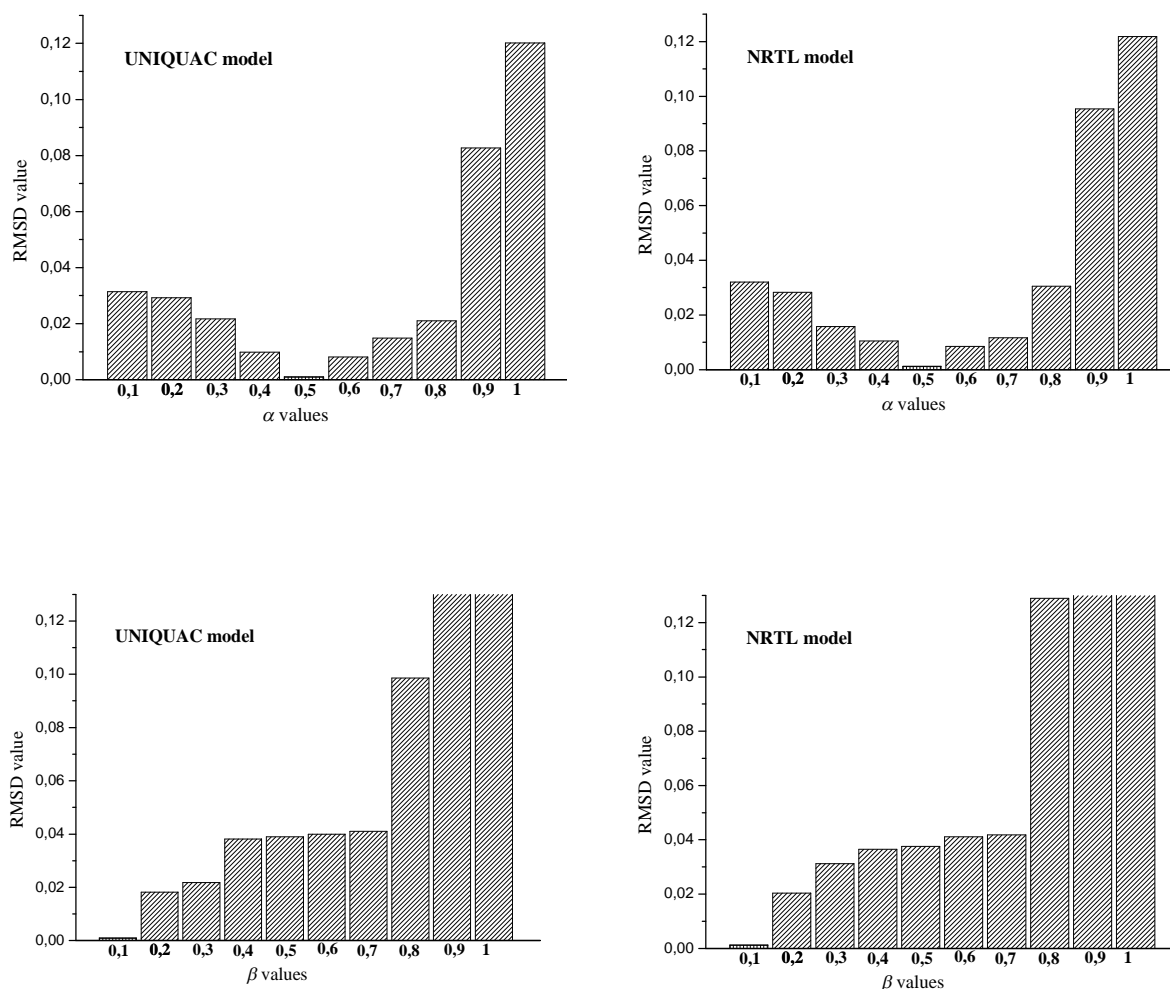


Figure (VI-34) : Variation de la valeur *RMSD* avec changement de α et β du solveur *EHA-C* pour le système ternaire *Eau + DMAC+ Pentanol-1* à 25°C

De plus, le processus convergent de l'*EHA* avec les équations de fermeture avec variation de α et β , lors de l'ajustement de données *LLE* du système ternaire (*eau + DMAC + 1-pentanol*) à 25°C, est présenté dans les figures (VI-35), (VI-36) pour les deux modèles thermodynamiques, respectivement. En particulier, la figure (VI-35) montre que le solveur *EHA* converge plus rapidement lorsque la valeur β diminue. Par conséquent, il est généralement préférable d'utiliser une petite valeur pour le β afin d'améliorer les performances de solveur d'optimisation. Notons qu'une valeur de β élevée entraîne une détérioration des performances de solveur.

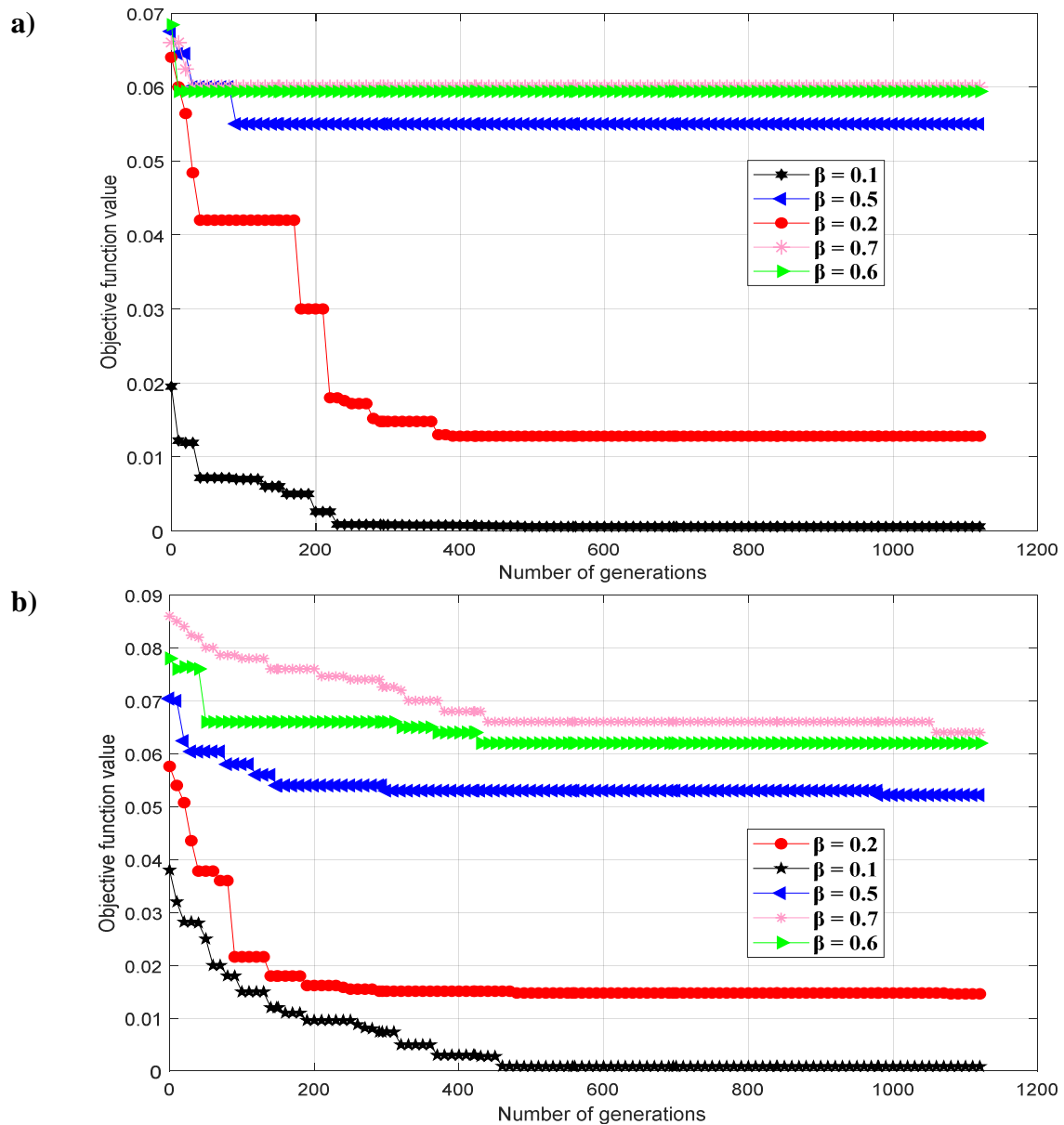


Figure (VI-35) : Comportement de convergence du solveur *EHA-C* sur différentes valeurs de β pour le système ternaire *eau +DMAC+pentanol-1* à 25°C, a) *UNIQUAC*, b) modèle *NRTL*.

La figure (VI-36), nous montre que le solveur *EHA* peut atteindre une précision élevée dans la solution obtenue pour l'identification des paramètres *ELL* pour des valeurs de α allant de 0,3 à 0,7. Lorsque α vaut 0,5, le solveur *EHA* a une vitesse de convergence plus rapide et obtient de meilleurs résultats sur tous les systèmes ternaires considérés.

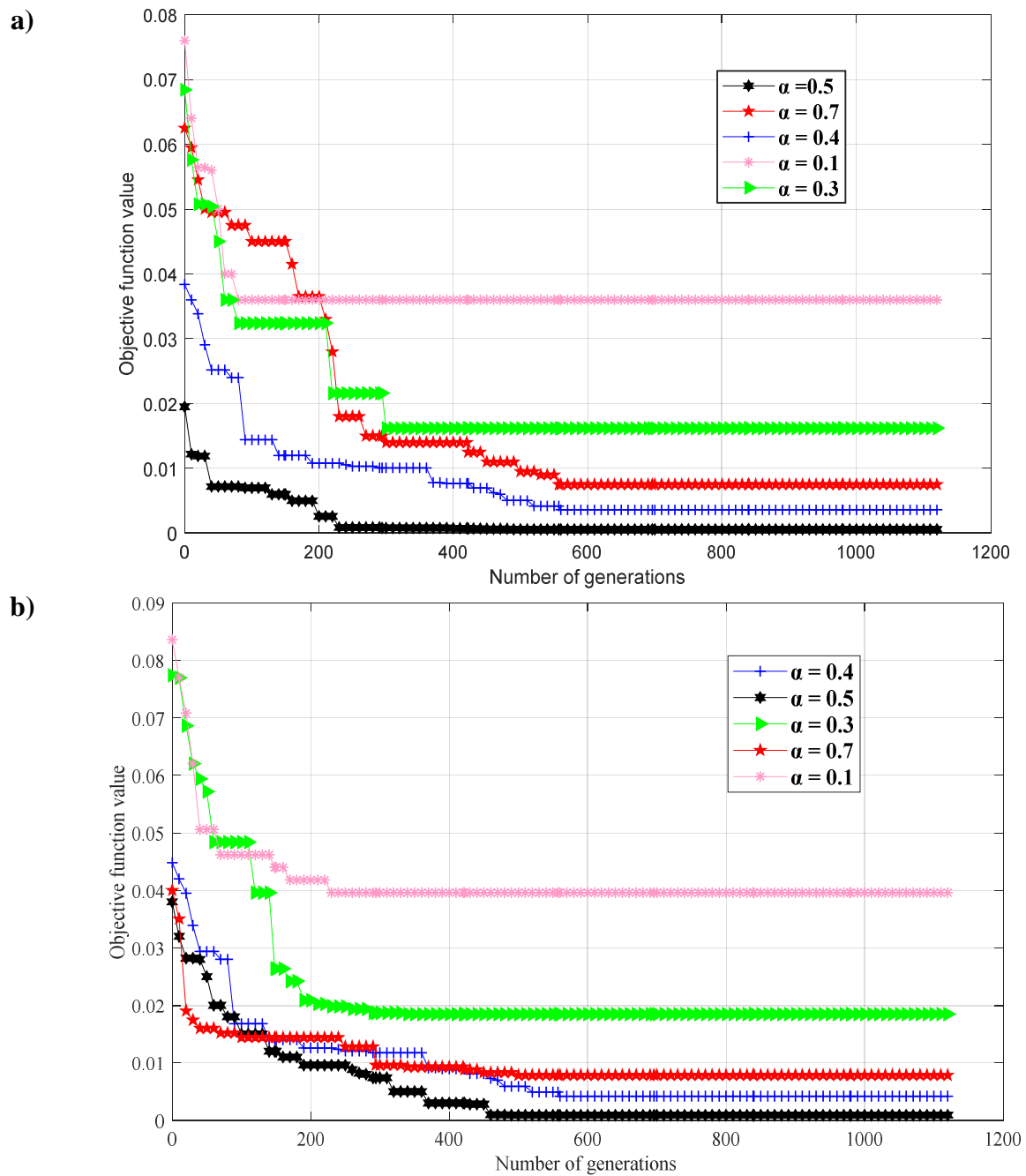


Figure (VI-36) : Comportement de convergence du solveur EHA-C sur différentes valeurs de α pour le système ternaire (eau + DMAC + pentanol à 298.15K), a) UNIQUAC, b) modèle NRTL.

D'autre part, l'effet de nombre de clans n_{Clan} sur la valeur absolue de la fonction objective est illustré dans la figure (VI-37). On observe que $n_{Clan} = 5$ est capable de donner la meilleure solution pour les deux modèles de coefficient d'activité.

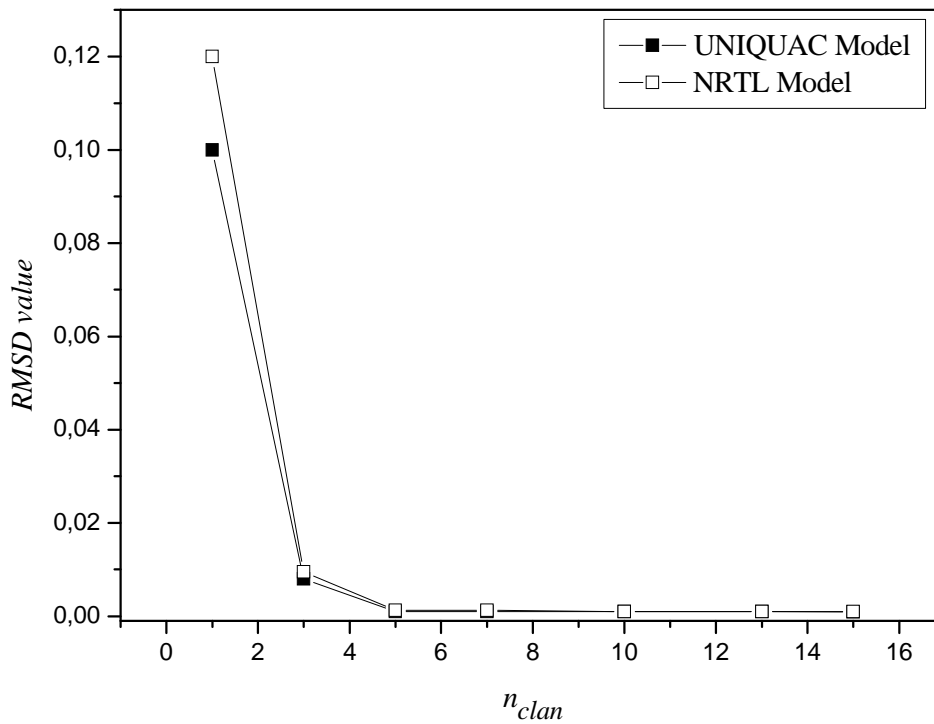


Figure (VI-37) : Valeur *RMSD* en fonction de nombre de clan n_{clan} avec équations de fermeture
 Pour *ELL* du système ternaire *Eau + DMAC + Pentanol-1* à 25°C

VI.2.2.3. Le nombre maximal d'itération (*Itérations*)

Les figures (VI-38), (VI-39) présentent le profil de convergence de la fonction objective en utilisant l'*EHA* avec les modèles *NRTL* et *UNIQUAC* pour les systèmes ternaires sélectionnés avec deux scénarios de fonctionnement différents :

- i) avec équation de fermeture (*EHA-C*).
- ii) sans équation de fermeture (*EHA*).

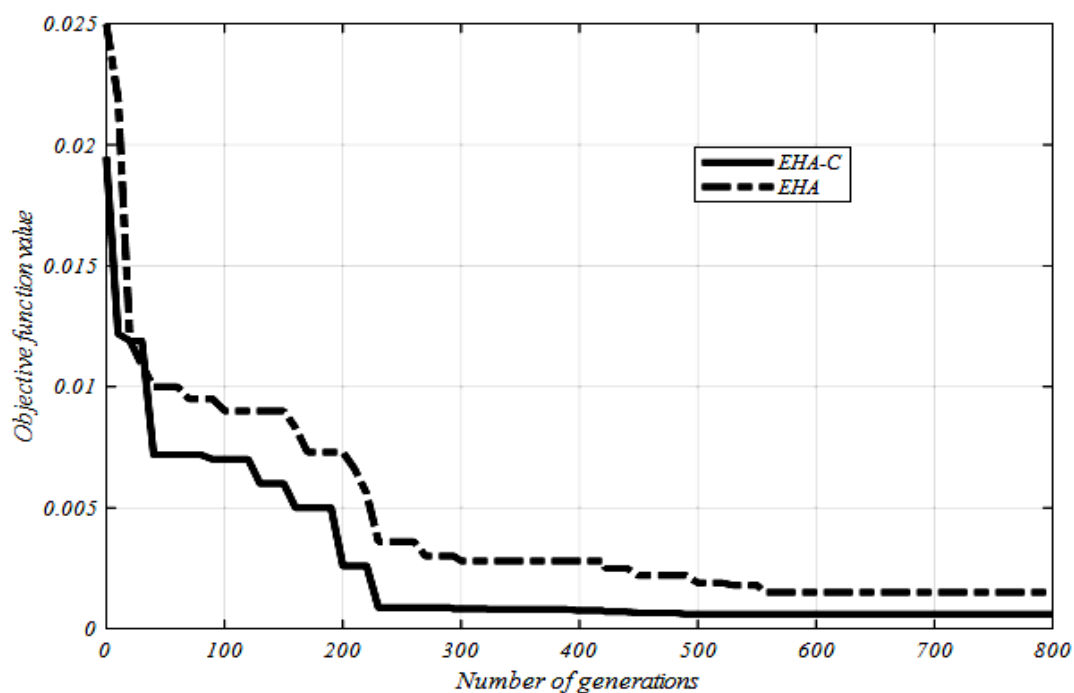


Figure (VI-38) : Performances de convergence du solveur *EHA* du modèle *UNIQUAC* en fonction du nombre de générations pour l'estimation des paramètres *ELL* dans le système : *Eau+DMAC+Pentanol-1* à 25°C

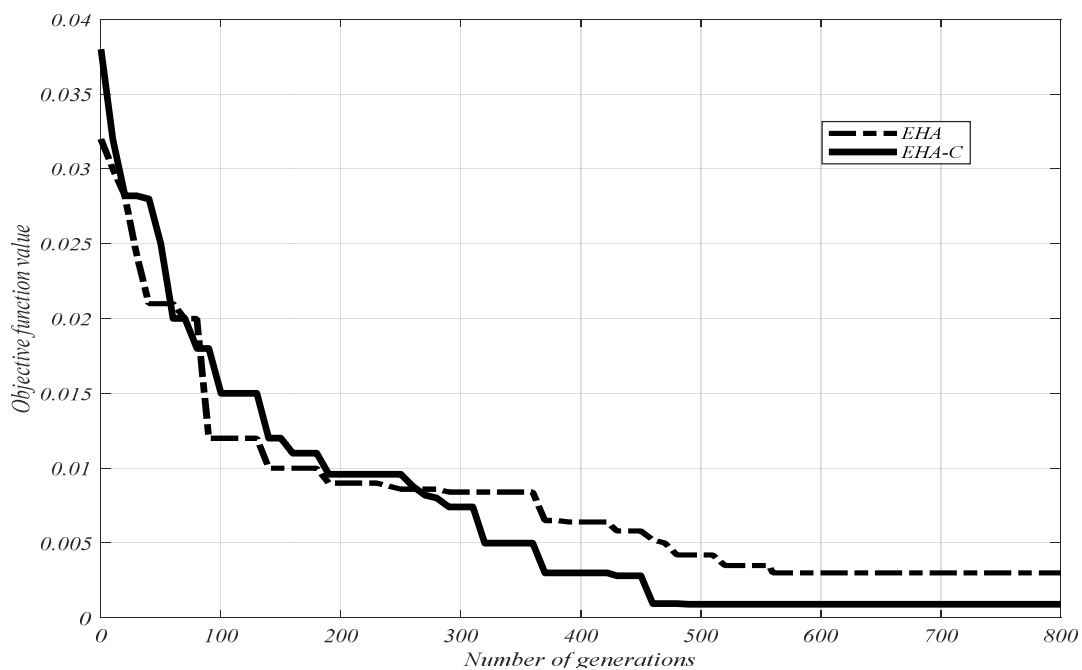


Figure (V-39) : Performances de convergence du solveur *EHA* du modèle *NRTL* en fonction du nombre de générations pour l'estimation des paramètres *ELL* dans le système : *Eau+DMAC+Pentanol-1* à 25°C

Généralement, on peut voir qu'environ de 500^{ème} à 600^{ème} itérations de *EHA-C* et *EHA*, respectivement, sont suffisantes pour atteindre les solutions optimales (c'est-à-dire les paramètres d'interaction); les générations suivantes ne semblent pas s'améliorer que marginalement par rapport à la solution obtenue.

Par exemple, *EHA-C* peut nécessiter un effort numérique mineur que celui d'*EHA* pour atteindre la même précision dans la valeur de la fonction objective pour les modèles *NRTL* et *UNIQUAC* (voir figures précédentes).

Il convient de noter que le profil de convergence de la fonction objective pour le deuxième système ternaire étudié est similaire au précédent pour les deux modèles de coefficient d'activité.

Les paramètres d'interaction binaire obtenus des modèles *UNIQUAC* et *NRTL* pour les systèmes ternaires (*Eau+DMAC+Pentanol-1*) et (*Eau+DMAC+Hexanol-1*), aux températures 25 et 35°C sous 101,1 KPa sont indiqués dans les tableaux (VI-18) et (VI-19).

Tableau (VI-18): Paramètres d'interaction binaire *NRTL* ($\alpha=0.2$) pour le système *Eau(1)+DMAC(2)+alcools(3)*

Systèmes ternaires	<i>i-j</i>	A_{ij}/K	A_{ji}/K	<i>RMSD</i> (%)	<i>ARD</i> (%)
<i>Eau + DMAC + Pentanol-1</i> à 25°C	1-2	237.75	538.10	0.125	1.150
	1-3	1239.62	718.53		
	2-3	351.69	1173.13		
<i>Eau+ DMAC + Pentanol-1</i> à 35°C	1-2	254.66	516.81	0.121	1.182
	1-3	1283.15	683.96		
	2-3	377.38	1238.72		
<i>Eau + DMAC + Hexanol-1</i> à 25°C	1-2	688.28	1015.13	0.128	1.172
	1-3	1416.83	973.42		
	2-3	554.96	1325.22		
<i>Eau + DMAC + Hexanol-1</i> à 35°C	1-2	716.43	1131.22	0.130	1.165
	1-3	1373.67	1006.76		
	2-3	586.48	1368.18		

Tableau (VI-19): Paramètres d'interaction binaire *UNIQUAC* pour le système *Eau(1)+DMAC(2)+alcools(3)*

<i>Systèmes ternaires</i>	<i>i-j</i>	<i>A_{ij}/K</i>	<i>A_{ji}/K</i>	<i>RMSD (%)</i>	<i>ARD (%)</i>
<i>Eau + DMAC + Pentanol-1</i> à 25°C	1-2	1512.00	227.38	0.100	1.125
	1-3	302.79	-151.48		
	2-3	464.85	365.50		
<i>Eau+ DMAC + Pentanol-1</i> à 35°C	1-2	1569.51	243.46	0.108	1.131
	1-3	365.37	-230.62		
	2-3	442.81	-287.25		
<i>Eau + DMAC + Hexanol-1</i> à 25°C	1-2	1212.20	-689.51	0.115	1.145
	1-3	685.95	143.27		
	2-3	837.61	-521.42		
<i>Eau + DMAC + Hexanol-1</i> à 35°C	1-2	1238.60	-726.36	0.112	1.120
	1-3	753.36	184.55		
	2-3	897.29	-498.86		

Comme le montrent ces tableaux, les valeurs *RMSD* et *ARD* calculées pour les deux modèles thermodynamiques sont inférieures à 0,14 % et 1,19 %, respectivement, ce qui indique que les données expérimentales des droites de conjugaison peuvent être corrélées par les modèles *UNIQUAC* et *NRTL*. Ces valeurs nous montrent aussi que le modèle *UNIQUAC* est plus précis que le modèle *NRTL*.

Ceci est illustré dans la figure (VI-40) où les données des droites de conjugaison mesurées de toutes les compositions sont présentées par rapport aux compositions d'équilibre calculées pour les deux phases avec les modèles thermodynamiques *NRTL* et *UNIQUAC*.

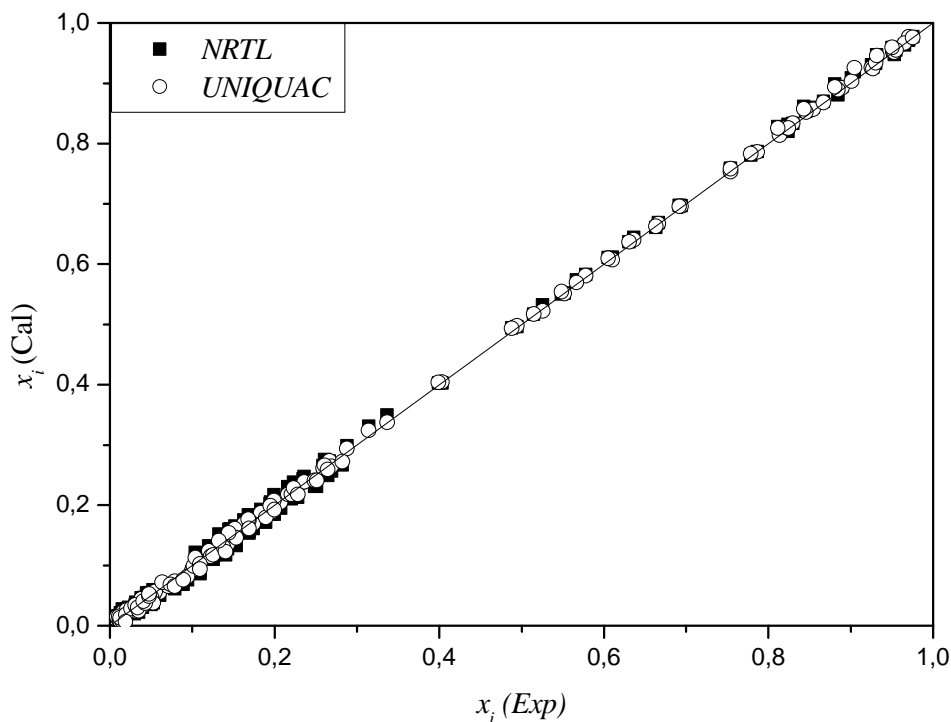


Figure (VI-40) : Comparaison des données mesurées et calculées (toutes les données)

Cette figure indique que les compositions des droites de conjugaison mesurées pour les deux phases sont en grande concordance avec celles déterminées (presque tous les points de données sont superposés sur la diagonale) et, par conséquent, une bonne correspondance avec les diagrammes de phases obtenues pour les systèmes étudiés.

Sur la figure (VI-41), on aperçoit les tracés des résidus (e_i) en fonction de x_i . Comme le montre cette dernière, les tracés des résidus (e_i) des modèles de coefficient d'activité *NRTL* et *UNIQUAC* pour toutes les données ont montré une distribution aléatoire, mais avec des variances d'erreur différentes. Cette analyse résiduelle (e_i) confirme que le modèle *UNIQUAC* était la meilleure option pour régresser les données expérimentales des droites de conjugaison.

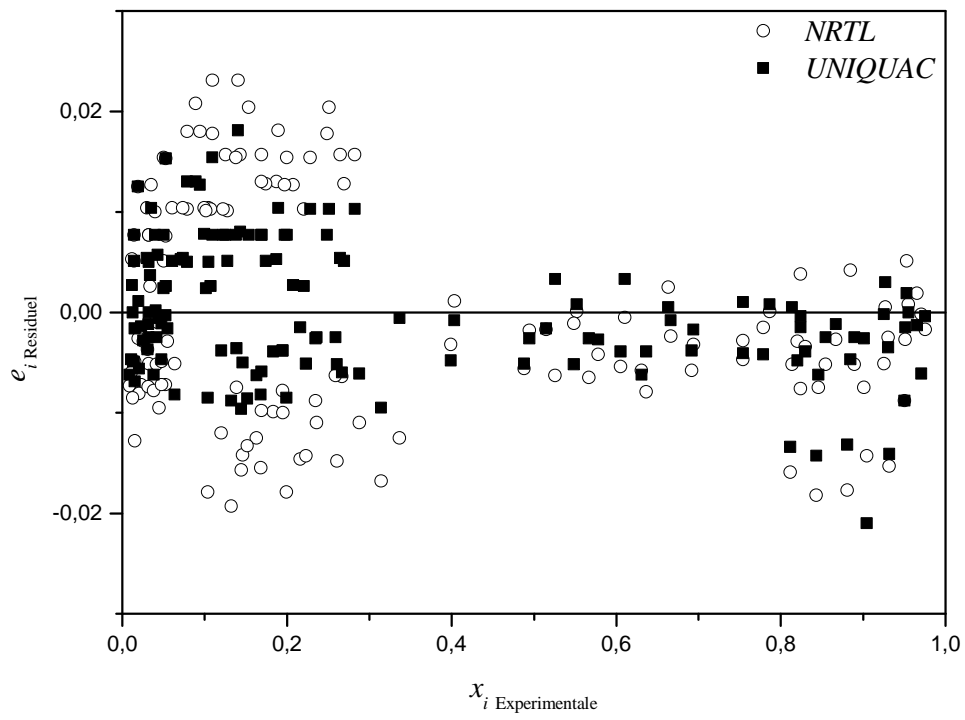


Figure (VI-41) : Graphique résiduel des compositions *ELL* de toutes les données

Références bibliographiques du 6^{ème} chapitre

- [1] P. K. Grover, R. L. Ryall, Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences, Chem In form, Volume 36, Issue 15 (2005)
- [2] Y. Ren, N. Zhang, J. Chen, C. Cai, Salting-out effect of alkali metal chlorides (lithium, sodium and potassium) on 2-cyanoguanidine aqueous solution: a solid liquid equilibrium study, Fluid Phase Equilib., 408 (2016) 132–140.
- [3] A. Noubigh, A. Mgaidi, M. Abderrabba, E. Provost, W. Fürst, Effect of salts on the solubility of phenolic compounds: experimental measurements and modeling, J. Sci. Food Agric., 87(2007) 783–788.
- [4] V. Gomis, F. Ruiz, N. Boluda, M.D. Saquete, Unusual S-shaped binodal curves of the systems waterlithiumchloride1-butanol or 2-butanol or 2-methyl-1-propanol, Fluid Phase Equilibria 155 _1999. 241–249
- [5] T. A. Al-Sahhaf , E. Kapetanovic, Q. Kadhém, Salt effects on liquid–liquid equilibria in the partially miscible systems water- 2-butanone and water-ethyl acetate, Fluid Phase Equilibria 157 _1999. 271–283.
- [6] Z. Li, Y. Tang, Y. Liu, Y. Li, Salting effect in partially miscible systems of n butanol-water and butanone-water.1. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data, Fluid Phase Equilib.103 (1995) 143-153.
- [7] S.I. Sandler, Chemical and Engineering Thermodynamics, John Wiley and Sons, New York (1998)
- [8] R. E. Treybal, liquid-liquid extraction, second Edition, Mac Graw-Hill, New York (1963)
- [9] C. Wang, L. Xiaojing, W. Peng, Y. Pengfei, Determination and Correlation of Liquid–Liquid Equilibrium Data for the Ternary Dichloromethane + Water + N,N-Dimethylacetamide System. J. Chem. Eng. Data 2014, 59, 1733–1736.
- [10] B. Jia, Z. Chao, X.Y. Kun, L.Y. Qingsong, Measurement and Thermodynamic Modeling of Ternary (Liquid + Liquid) Equilibrium for Extraction of N,N-Dimethylacetamide from Aqueous Solution with Different Solvents. J. Chem. Eng. Data 2017, 62, 1859–1864.
- [11] B. Wang, M. Rong, P. Wang, S. Chen, Liquid-liquid equilibria for the ternary system n-butyl acetate + pyrocatechol + water at different temperatures at 101.3 kPa. J. Chem. Eng. Data 2016, 61, 3184–3189.
- [12] Z. Y. inshuang, C. Bokun, Y. Siyu, Liquid–Liquid Equilibrium for the Ternary Systems (Methyl Isobutyl Ketone + Quinoline or Isoquinoline + Water) at 298.15, 318.15, and 338.15 K. J. Chem. Eng. Data 2018, 63, 2758–2765.
- [13] I. Bachman, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12.1940, 38-39.
- [14] D. F. Othmer, P. E. Tobias, Ind.Eng.Chem.34.1942, 690-693.
- [15] D. B. Hand, J.Phys.Chem.1930, 34, 1961.
- [16] Ishida, K, Chem. Soc. Jpn. 1960, 33, 693.
- [17] Y. Tang, L. Zongcheng, L. Yigui, Salting effect in partially miscible systems of n-butanol-water and butanone-water 2. An extended Setschenow equation and its application Fluid Phase Equilibria 105 (1995) 241-258
- [18] F.I. El-Dossoki, The influence of cation, anion and temperature on the liquid–liquid equilibrium of some pentanols–water system, Fluid Phase Equilibria 305 (2011) 161–168
- [19] N. Boluda, V. Gomis*, F. Ruiz, M.D. Saquete, N. Barnes1 ,Liquid–liquid–solide equilibria for ternary systems of water + potassium chloride + pentanols, Fluid Phase Equilibria 179 (2001) 269–276.
- [20] Y. Marcus, Ion Solvation, Wiley, New York, 1985.

- [21] F. I. El-Dossoki, The influence of cation, anion and temperature on the liquid– liquid equilibrium of some pentanols–water system, *Fluid Phase Equilib.*, 305 (2011) 161–168
- [22] K. S. Pitzer, Electrolytes. From dilute solutions to fused salts, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2902–2906.
- [23] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.*, 21 (1975) 116–128
- [24] F. Pirahmadi, M. R. Dehghani, B. Behzadi, S. M. Seyedi, H. Rabiee, Experimental and theoretical study on liquid–liquid equilibrium of 1-butanol + water +NaNO₃ at 25 and 35°C, *Fluid Phase Equilib.*, 299 (2010) 122–126.
- [25] A. Merzougui, N. Labed, A. Hasseine, A. Bonilla-Petriciolet, D. Laiadi, O. Bacha, Parameter Identification in Liquid-Liquid Equilibrium Modeling of Food-Related Thermodynamic Systems Using Flower Pollination Algorithms, *Open Chem. Eng. J.*, 10(2016) M59-73.
- [26] A. Khalil, S. E. Fateen, A. Bonilla-Petriciolet, MAKHA A New Hybrid Swarm Intelligence Global Optimization Algorithm, *Algorithms*, 8 (2015) 336-365.
- [27] J. C. Hoskins, D. Himmelblau, Artificial neural network models of knowledge Representation in chemical engineering, *Comput. Chem. Eng.*, 12 (1988) 881-890.
- [28] Y. Ren, N. Zhang, J. Chen, C. Cai, Salting-out effect of alkali metal chlorides (lithium, sodium, and potassium) on 2-cyanoguanidine aqueous solution: A solid liquid equilibrium study, *Fluid Phase Equilib.*, 408 (2016) 132–140
- [29] E. O. Eisen, J. Joffe, Salt Effects in Liquid-Liquid Equilibria, *J. Chem. Eng. Data*, 11 (1966) 480–484.
- [30] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O’Connell, *The Properties of 454 Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-hill: New York, 2001. 455
- [31] H. Renon, J. M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135– 457 144.
- [32] G. G. Wang, D. Suash, L. D. S. Coelho, Elephant Herding Optimization, 3rd International Symposium on Computational and Business Intelligence (ISCBI), 2015.
- [33] G.G. Wang, S. Deb, X.Z. Gao, L.D.S. Coelho, A new metaheuristic optimisation algorithm motivated by elephant herding behaviour, *Int. J. Bio-Inspired Computation* 2017, 8, 394-409.
- [34] S. M. Almufti, R. A. Renas, W. S. Baraa, Review on Elephant Herding Optimization Algorithm Performance in Solving Optimization Problems, *International Journal of Engineering & Technology*, 7 (4) (2018) 6109-6114.
- [35] J. Li, H. Lei, A. H. Alavi, & G. G. Wang, Elephant herding optimization: Variants, hybrids, and applications. *Mathematics*, (2020a). 8(9).
- [36] L. J. Lihong, G. Yan, L. L. Chang, Enhancing Elephant Herding Optimization with Novel Individual Updating Strategies for Large-Scale Optimization Problems. *Mathematics* 2019, 7, 395–429

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif assigné à ce travail est double, d'un côté il consistait à faire une étude sur les sels qui peuvent diminuer la solubilité de solvant dans la phase aqueuse pour augmenter le rendement de l'extraction et d'un autre côté étudié la possibilité d'extraire un solvant organique très soluble dans l'eau et considéré comme polluant organique.

En premier lieu, la présente étude nous a permis de mettre en évidence l'effet de sel « Salting-out » dans le cas des systèmes partiellement miscibles. Nous avons étudié à deux températures différentes (25 et 30°C) le système *Eau-Butanone* en présence de trois sels tels que le *Chlorure de Sodium*, le *Chlorure de Potassium* et le *Chlorure de Lithium*. Ces derniers ont affecté l'équilibre où le système s'est séparé en deux phases différentes. L'effet de la température n'était pas aussi important, pour que nous le considérions comme un facteur essentiel dans cette étude, ceci est dû peut-être à la faible variation de température appliquée.

Nous avons constaté que l'addition du sel a bien favorisé la migration de *Butanone* de la phase aqueuse vers la phase organique : bien-que, les trois sels possède un anion commun (*Cl*), alors la différence réside dans la solvatation des cations (Na^+ , K^+ et Li^+), qui possèdent le même nombre de charges, mais ils diffèrent par leur taille. Le Li^+ possède un petit rayon ionique, mais un rayon d'hydratation plus large que K^+ d'où un *salting-out* plus élevé. Ceci est dû à la charge relativement dense des ions Li^+ , qui peut solvater l'ion. Ce phénomène est connu par la théorie d'hydratation.

La linéarité de l'équation *Setschenow*, a confirmé que l'influence des sels utilisés et de la température sur les conditions d'équilibre de phase étaient additives. Les données expérimentales des mélanges (*Eau+Sels+Butanone*) ont été corrélées à l'aide d'un réseau de neurones ANN et le modèle *extended-modified UNIQUAC*. Ces derniers ont montré que l'influence du sel de *Lithium* sur le comportement de la phase était supérieure à celle de *Sodium* et de *Potassium* du même anion aux deux températures. En revanche, les deux modèles ont corrélé les données *ELL*, mais le réseau de neurones artificiels ANN a surpassé le modèle *extended-modified UNIQUAC* et présente de faibles erreurs de modélisation.

En second lieu, *ELL* des systèmes ternaires (*Eau+DMAC+Pentanol-1*) et (*Eau+DMAC+Hexanol-1*) a été étudié aux températures 25 et 35°C sous pression atmosphérique. Les résultats obtenues montrent que les mélanges (*Eau+Alcools+DMAC*) étudiés présentent un comportement de type *I* du *ELL*. Le calcul des coefficients de distribution de *DMAC* ainsi que le facteur de séparation des systèmes étudiés, à partir des données expérimentales des droites d'équilibres, montre que le *Hexanol-1* est un excellent solvant pour l'extraction de *DMAC* par rapport au *Pentanol-1*. La modélisation des résultats expérimentaux par les modèles *NRTL* et *UNIQUAC* reproduit très bien les droites d'équilibres en estimant les coefficients d'interaction binaire puisqu'il a été montré que le modèle *UNIQUAC* prédit un meilleur accord pour les systèmes ternaires. Cette étude a confirmé la capacité du solvateur *EHA* et sa crédibilité pour modéliser le comportement d'équilibre de phase du système ternaire en utilisant l'équation de fermeture.

Les équations de : *Bachman-Brawn*, *Ishida*, *Hand* et *Othmer-Tobias* ont été utilisées pour vérifier la fiabilité des données d'équilibre de tous les systèmes étudiés, une excellente présentation a été révélée.

En dernier lieu, il faut noter que:

- ✦ Une poursuite de ce travail envisage des mesures de nouveaux systèmes binaire ou ternaire qui ouvrent également des perspectives d'emploi d'autres sels minéraux aux ions bivalents et trivalents et l'étude de leurs influences sur l'équilibre thermodynamique.
- ✦ En outre, faire des études approfondîtes sur l'efficacité des solvants, à utilisation limitée et faible coûts, pour les exploiter dans l'extraction de composés difficiles à séparer.

Annexes

Tableau 1 : Les variables utilisées dans l'algorithme EHO avec leurs significations

Variable	Signification
\mathcal{P}_{size}	Le nombre d'individus de la population
\mathcal{P}_{best}^t	Le meilleur individu de la population
$ \mathcal{G} $	Le nombre des clans
\mathcal{G}_{size}	La taille de clan : le nombre des éléphants d'un clan
T_{max}	Le nombre d'itérations
D	La dimension d'individus
E	Le nombre des solutions sélectionnées pour la phase d'élitisme.
$x_{i,j}$	La $j^{ème}$ individu du clan i
x_{min}	Un vecteur des valeurs minimales des individus
x_{max}	Un vecteur des valeurs maximales des individus
t	Une variable de parcours indiquant l'itération
i	Une variable de parcours indiquant le clan
j	Une variable de parcours indiquant l'individu de clan
$\alpha \in [0, 1]$	Facteur d'échelle indique l'influence de matrone sur la nouvelle position
$\beta \in [0, 1]$	Facteur d'échelle indique l'influence du centre de clan
$rand()$	Une fonction qui génère une valeur réelle aléatoire entre 0 et 1
$\bar{\mathcal{G}}_i^t$	Un vecteur représentant le centre de clan i à l'itération t
f	La fonction d'objective (fitness)
$x_{i,best}^t$	Le meilleur individu de clan i à l'itération t $x_{i,best}^t = x_{i,j_{best}}; j_{best} = \operatorname{argmin}_{1 \leq j \leq \mathcal{G}_{size}} f(x_{i,j})$
$x_{i,worst}^t$	Le mauvais individu de clan i à l'itération t $x_{i,worst}^t = x_{i,j_{worst}}; j_{worst} = \operatorname{argmax}_{1 \leq j \leq \mathcal{G}_{size}} f(x_{i,j})$
g^t	La meilleure solution trouvée dans les itérations passées ($\leq t$)

Algorithm 1 L'algorithme de la métaheuristique EHO

Initialisation

Initialiser les paramètres de l'algorithme.

Générer la population initiale.

Evaluer la population.

Trier la population de groupe par ordre ascendant de la valeur de fonction objective (fitness).

Processus

Pour t allant de 1 à \mathcal{T}_{max}

Sauvegarder les E meilleures solutions dans le tableau d'élitisme

Décomposer la population en des clans.

Pour i allant de 1 à $|\mathcal{G}|$

SI ($x_{i,best}^t$ est meilleur que g^t) $g^t := x_{i,best}^t$

Calculer le centre $\bar{\mathcal{G}}_i^t$ du clan i .

Pour j allant de 1 à \mathcal{G}_{size}

Etape de mise à jour :

SI ($x_{i,j}^t = x_{i,best}^t$)

$$x_{i,j}^{t+1} := \beta * \bar{\mathcal{G}}_i^t$$

SINON

SI ($x_{i,j}^t = x_{i,worst}^t$)

$$x_{i,j}^{t+1} := x_{i,j}^t + \alpha * (x_{i,best}^t - x_{i,j}^t) * rand()$$

Etape de séparation :

SINON

$$x_{i,j}^{t+1} := x_{min} + (x_{max} - x_{min}) \odot rand(D)$$

Fin SI

Fin SI

Fin Pour

Fin Pour

Evaluer la nouvelle population.

Trier la population de groupe par ordre ascendant de la valeur de fonction objective (fitness).

SI (\mathcal{P}_{best}^{t+1} est meilleur que g)

$$g^t := \mathcal{P}_{best}^t$$

Remplacer les E mauvaises solutions par les solutions sauvegardées dans le tableau d'élitisme.

Fin Pour

FIN

Algorithm 2 Algorithme de division de population en clan

$index := 1$

$pInd := 1$

Tant Que ($pInd \leq \mathcal{P}_{size}$)

Pour i allant de 1 à $|\mathcal{G}|$:

 Affecter l'individu x_{pInd} au clan i : $x_{i,index} := x_{pInd}$

$pInd := pInd + 1$

Fin Pour

$index := index + 1$

Fin TQ

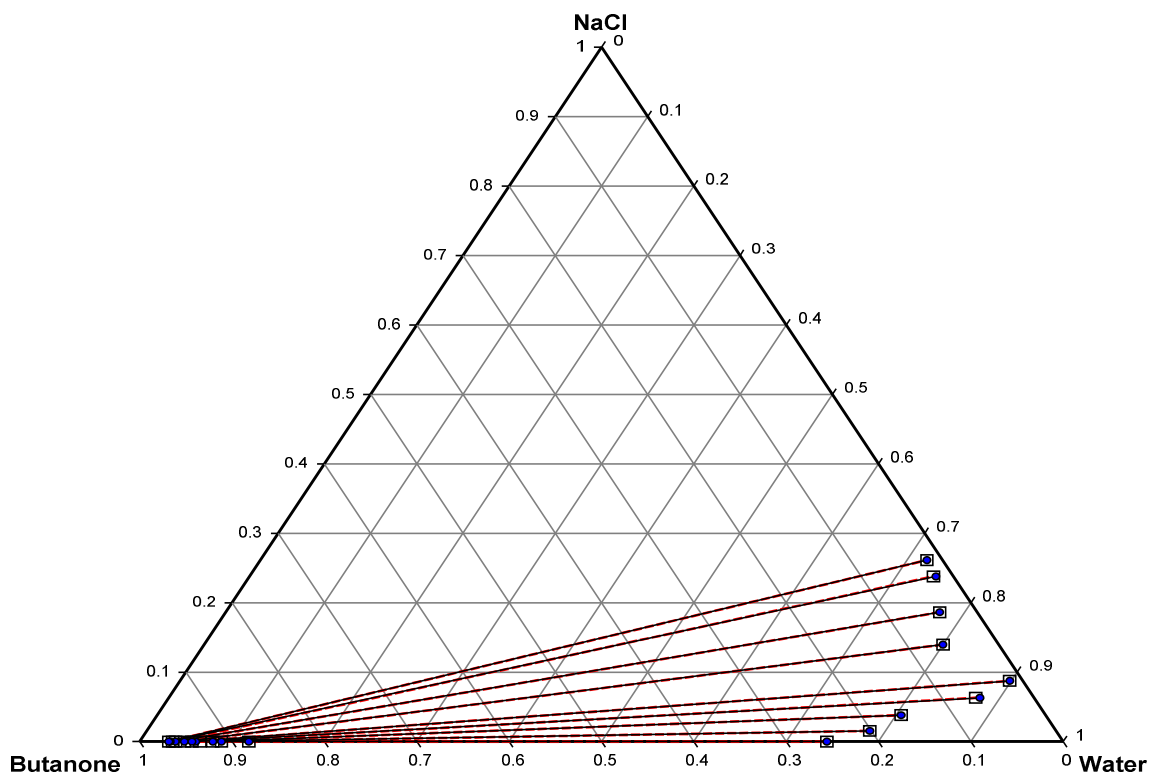


Figure 1: droite de conjugaison du système $Eau+NaCl+Butanone$ at $T = 25\text{ }^{\circ}C$. Les lignes pointillées et les carrés vides indiquent les lignes de liaison expérimentales et les lignes pleines et les points de remplissage indiquent les lignes de liaison calculées par le modèle MLP-ANN.

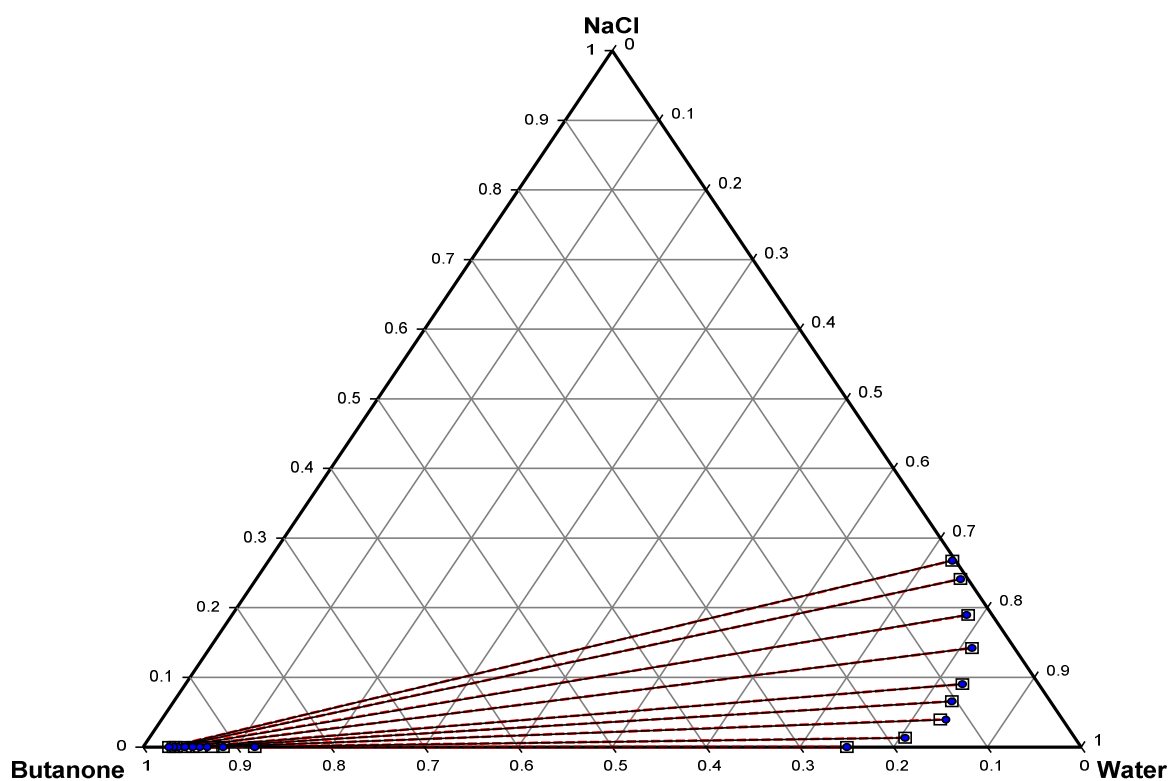


Figure 2: droite de conjugaison du système $Eau+NaCl+Butanone$ at $T = 30\text{ }^{\circ}C$. Les lignes pointillées et les carrés vides indiquent les lignes de liaison expérimentales et les lignes pleines et les points de remplissage indiquent les lignes de liaison calculées par le

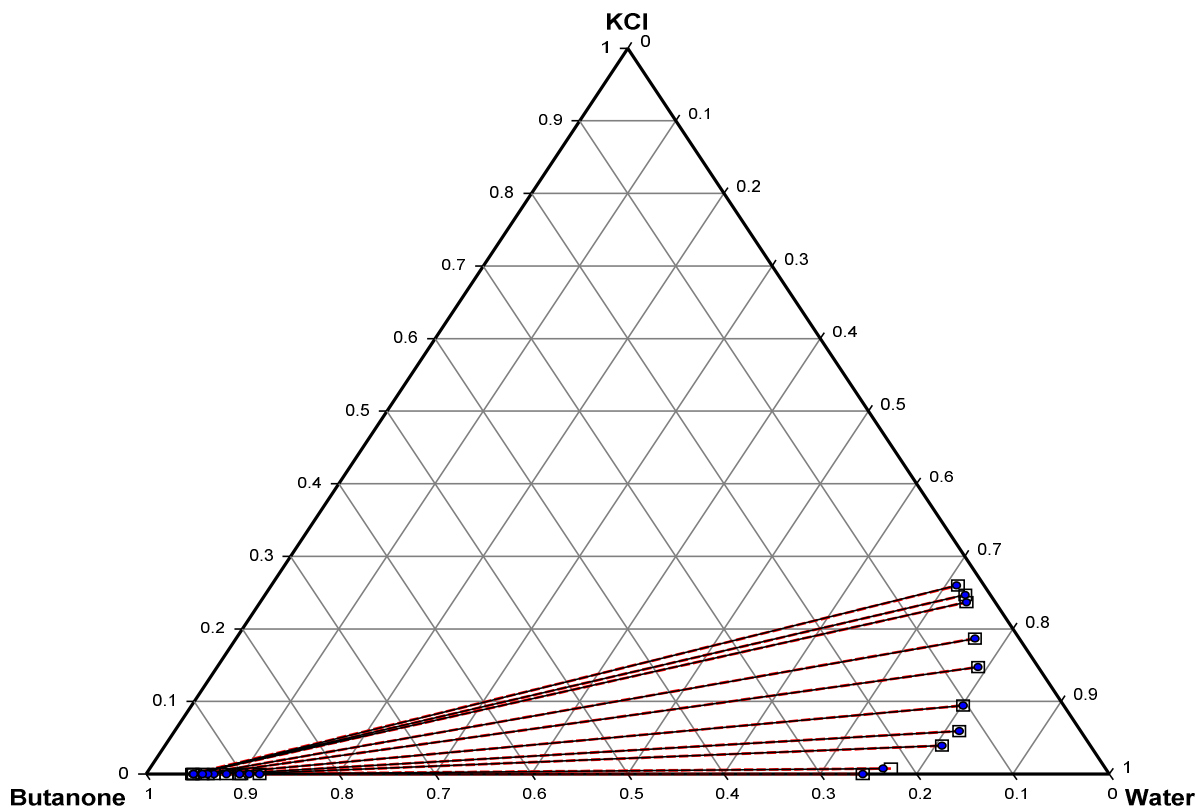


Figure 3: droite de conjugaison du système *Eau+KCl +Butanone* at $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les lignes pointillées et les carrés vides indiquent les lignes de liaison expérimentales et les lignes pleines et les points de remplissage indiquent les lignes de liaison calculées par le modèle MLP-ANN.

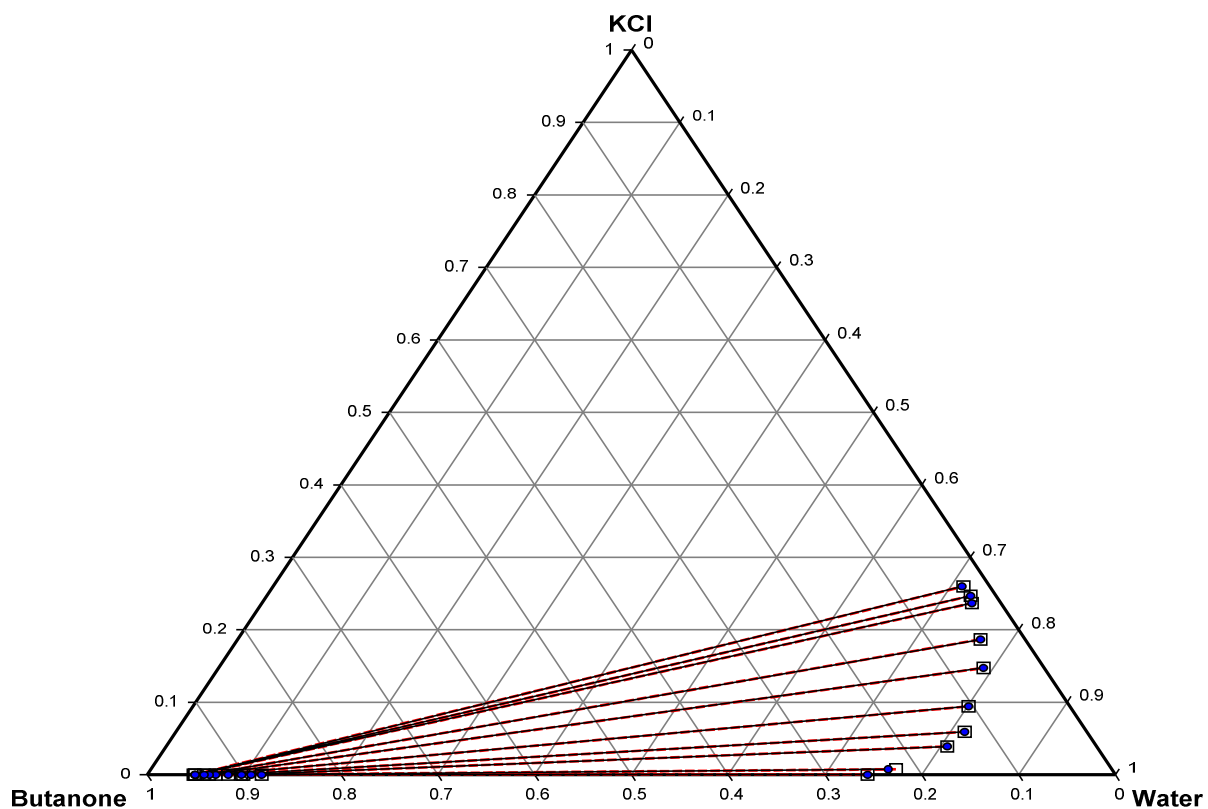


Figure 4: droite de conjugaison du système *Eau+KCl +Butanone* at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les lignes pointillées et les carrés vides indiquent les lignes de liaison expérimentales et les lignes pleines et les points de remplissage indiquent les lignes de liaison calculées par le modèle MLP-ANN.

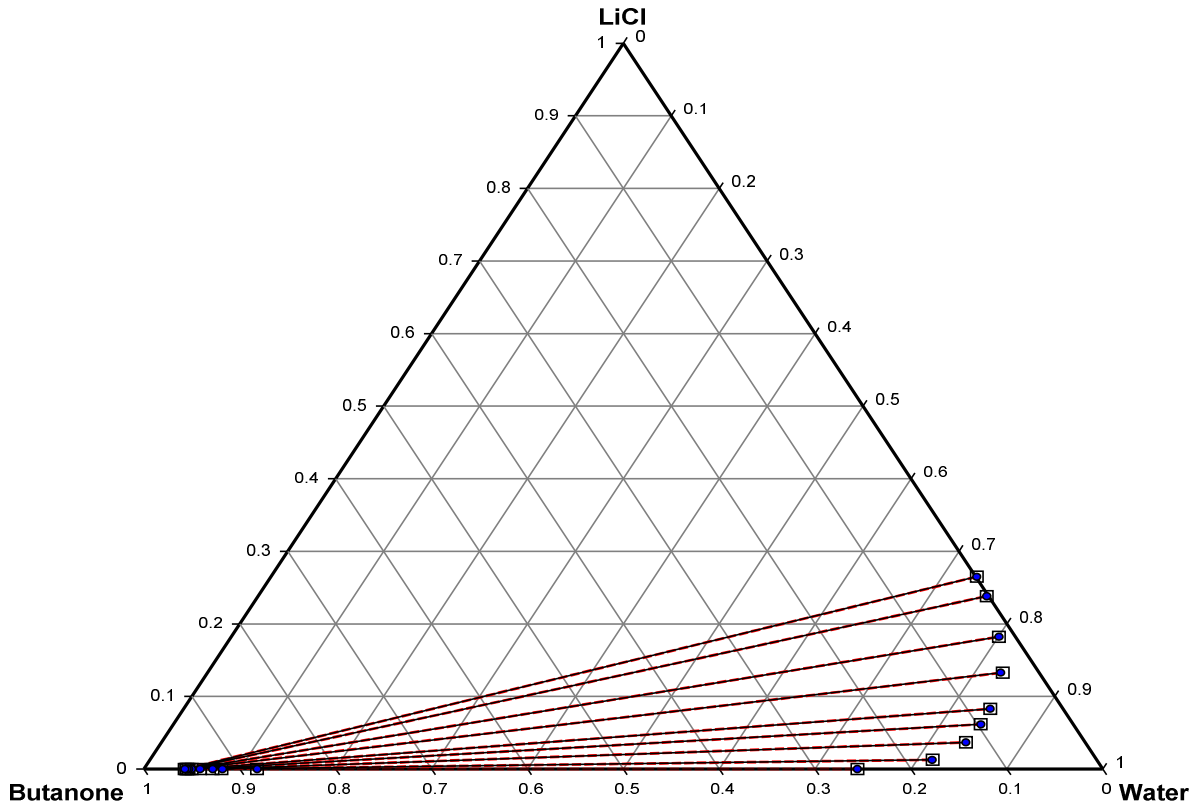


Figure 5: droite de conjugaison du système $Eau+LiCl+Butanone$ at $T = 25\text{ }^{\circ}C$. Les lignes pointillées et les carrés vides indiquent les lignes de liaison expérimentales et les lignes pleines et les points de remplissage indiquent les lignes de liaison calculées par le modèle MLP-ANN.

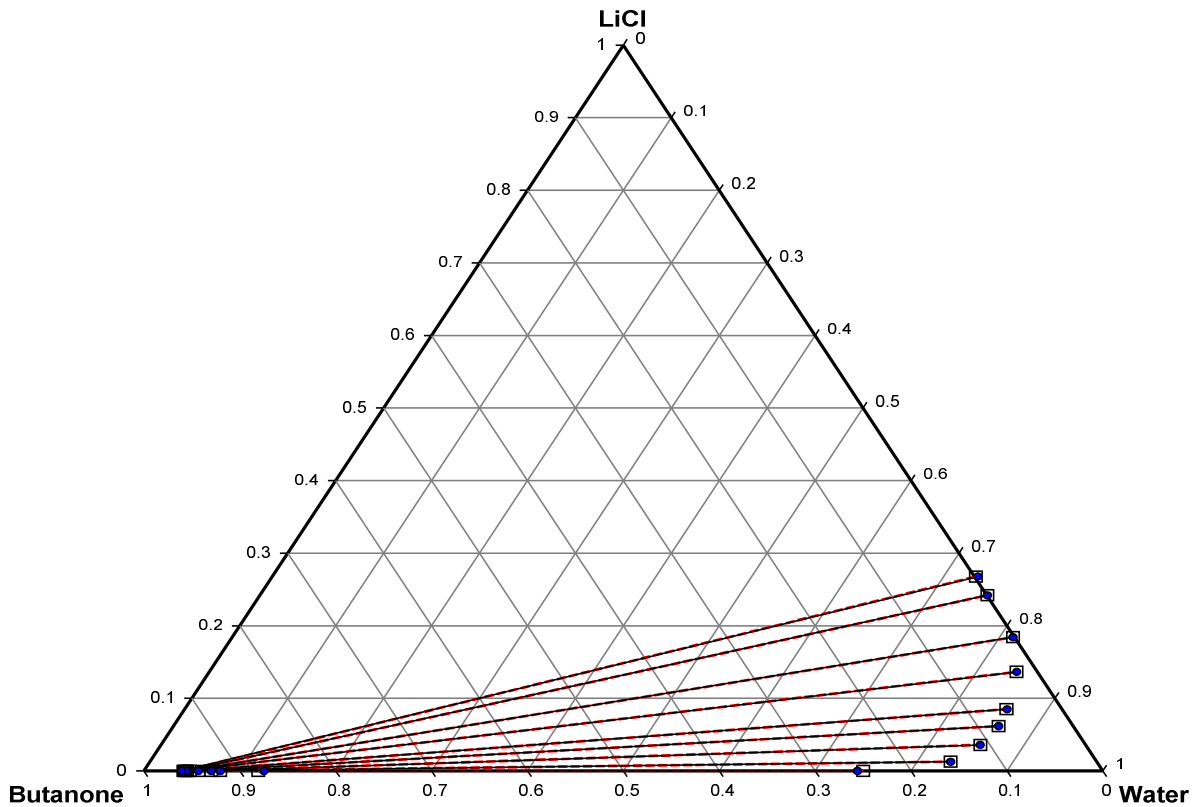


Figure 6 : droite de conjugaison du système $Eau+LiCl+Butanone$ at $T = 30\text{ }^{\circ}C$. Les lignes pointillées et les carrés vides indiquent les lignes de liaison expérimentales et les lignes pleines et les points de remplissage indiquent les lignes de liaison calculées par le modèle MLP-ANN.

Publication réalisée au cours de la thèse

Measurement and Correlational Study of Phase Equilibria in Aqueous Solutions of *N,N*-Dimethylacetamide with 1-Pentanol and 1-Hexanol at 298.15 and 308.15 K

Nassima Lami, Abdelkrim Merzougui,* and Hasan Uslu




Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.9b01029>



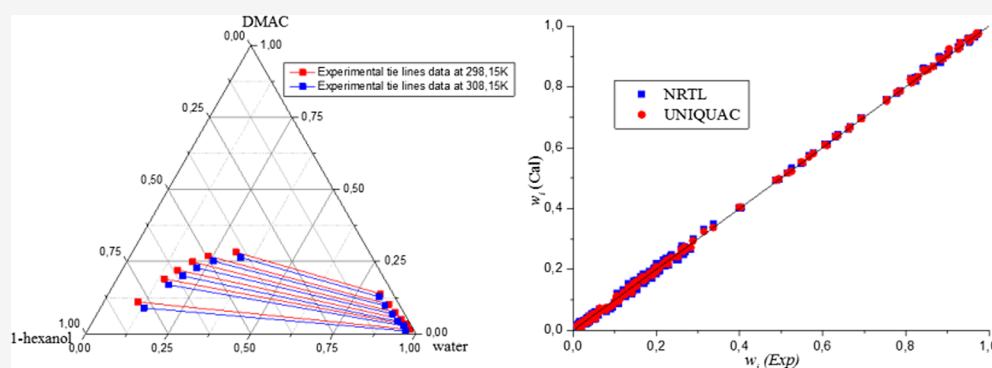
Read Online

ACCESS |

 Metrics & More

 Article Recommendations

 Supporting Information



ABSTRACT: Tie-line data were determined for the systems (water + *N,N*-dimethylacetamide + 1-pentanol) and (water + *N,N*-dimethylacetamide + 1-hexanol) at the temperatures of 298.15 and 308.15 K under 101.1 KPa. The phase diagrams for these systems are of type I according to the Treyball classification. The thermodynamic consistency of the measured tie-line data was verified using the Hand and Othmer–Tobias equations. The distribution ratios (D) and selectivity (S) values were computed according to the measured tie-line data to assess the extracting behaviors of the selected solvents. The experimental data were correlated using the nonrandom two liquid and the universal quasichemical activity coefficient equations and the Elephant Herding Optimization Algorithm (EHA). EHA is an emerging nature-inspired stochastic global optimization method, and it has been used for liquid–liquid equilibrium (LLE) parameter estimation of local composition models in multicomponent mixtures. The performance of this new swarm-based metaheuristic search method for LLE modeling with and without the closure equation has been analyzed.

1. INTRODUCTION

N,N-Dimethylacetamide (DMAC) is a colorless liquid, which is completely miscible with water and with most other solvents including: alcohols, ethers, ester ketones, and chlorinated and aromatic compounds, although it is poorly soluble in saturated aliphatic hydrocarbons.¹

The DMAC is an important chemical in many synthesis processes. It is a versatile intermediate with a variety of applications. It can be used as a solvent with high solving power for high-molecular-weight polymers and synthetic resins. It can also be used as a solvent for the production of dialyzer membranes based on polysulfones as a raw material for polyacrylate synthetic fibers and the production of polyimide film as well.^{2,3} Moreover, DMAC can also be found in a number of agrochemicals, dyes, and pharmaceuticals.

The DMAC substance is considered as a pollutant by both the European Chemical Agency (EPA) and Food and Drug Administration (FDA).⁴ In a number of countries, waste streams containing industrial effluents are disposed directly into the environment without any treatment, mainly because of

the absence of the corresponding regulations and laws on DMAC treatment. Based on the EPA Service reports, drinking water containing DMAC may cause damage to fertility or the unborn child. It is also harmful when inhaled or brought into contact with skin, and serious eye irritations may result upon exposure to DMAC.⁴ DMAC is able to penetrate into human skin and gastrointestinal mucosa very easily. It is able to induce hepatic damage after chronic exposure.⁵ Because of the toxic and dangerous effects of the DMAC compound on human health and environment risk, effective treatment of water is indispensable. There are many processes reported for removing DMAC compounds and effluents. There are several methods available to treat the organic contaminants from wastewater such

Received: October 29, 2019

Accepted: May 14, 2020

Table 1. Provenance and Purity of the Materials Studied

compound ^a	source	initial mole fraction purity	purification method	analysis method	CAS reg. no.
1-pentanol	Sigma-Aldrich	0.99	none	GC	71-41-0
1-hexanol	Sigma-Aldrich	0.99	none	GC	111-27-3
DMAC	Biochem Chemopharma	0.99	none	GC	127-19-5

^aNotation: GC, gas chromatography; DMAC, *N,N*-dimethylacetamide.

46 as: membrane separation, chemical oxidation, coagulation,
47 electrochemical, aerobic, and anaerobic microbial degradation.
48 All these treatment techniques have inherent limitations.⁶ Thus,
49 the recovery of DMAC contaminants from aqueous solutions
50 using the solvent extraction technique is industrially and
51 economically important because of the lower-energy require-
52 ment and costs. Up to date, liquid–liquid equilibrium (LLE)
53 data for water + DMAC + solvent were reported with a few
54 solvents:^{7–13} dichloromethane, chloroform, methyl isobutyl
55 carbinol (MIBC), methyl isobutyl ketone, isopropyl acetate
56 (IPA), or isopropyl ether (IPE). The capability of dichloro-
57 methane as a solvent for separating DMAC from water at 298.15
58 and 308.15 K was investigated by Wang *et al.*⁷ Jia *et al.*⁸ reported
59 the LLE of IPA, MIBK, IPE, MIBC, or chloroform as the solvent
60 to extract DMAC from water at 298.2 and 308.2 K. Their results
61 demonstrate that chloroform shows higher values of selectivity
62 and solute distribution ratio at both temperatures, making it
63 effective to extract DMAC from aqueous solution.

64 Wang *et al.*⁹ focused on DMAC separation from water by
65 using the salting effect (NaCl) with dichloromethane as the
66 solvent at 298.15 and 308.15. They concluded that the salt effect
67 on this system is obvious with the addition of NaCl.

68 Ye *et al.*¹⁰ studied the LLE data for a ternary system containing
69 water, chloroform, and DMAC at 303.15, 308.15, and 313.15 K.
70 Zhao *et al.*¹¹ reported the experimental data for the solid–liquid
71 equilibria of DMAC + salt (NaCl, KCl, RbCl, and CsCl) + water
72 ternary mixtures at $T = 298.15, 308.15, \text{ and } 318.15 \text{ K}$.

73 Li *et al.*¹² measured the tie line data and compared the
74 distribution coefficients for ternary mixtures, (water + dichloro-
75 methane + DMAC + sodium carbonate), at 298.15 and 308.15
76 K.

77 The results demonstrate an enhancement in the DMAC
78 distribution coefficient for (0.02 and 0.05) mass fractions of
79 initial water of Na_2CO_3 . However, the research on the LLE data
80 for ternary system water + DMAC + 1-pentanol, or 1-hexanol
81 has not been reported in the literature yet. In this study, the tie
82 line data for the ternary systems of {water + DMAC + 1-
83 pentanol, or 1-hexanol} were measured at the temperatures of
84 298.15 and 308.15 K under 101.1 KPa. Distribution coefficients
85 and selectivity of DMAC were determined and compared with
86 other data reported in the literature. Additionally, the quality of
87 the measured tie-line data was ascertained using the Hand and
88 Othmer–Tobias equations for the studied ternary mixtures.

89 In particular, the Elephant Herding Optimization Algorithm
90 (EHA) has been applied for binary parameter identification
91 using the nonrandom two liquid (NRTL) and universal
92 quasichemical (UNIQUAC) activity coefficient equations with
93 and without the closure equation. EHA is a novel optimization
94 solver, and is dissimilar to many search algorithms. It has a few
95 numbers of control parameters. However, this technique has not
96 been used in the modeling of the LLE data. In summary, our
97 results showed that the EHA is reliable for modeling the phase
98 equilibrium behavior of the ternary system especially using the
99 closure equation.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. **Chemicals.** Detailed information on the reagents used 100
in this paper is shown in Table 1. The gas chromatography was 101
used in this work to check the purity of these reagents. All 102
chemicals in this study were used without further purification as 103
typical LLE studies do. Distilled water was prepared in our 104
laboratory and employed throughout. 105

2.2. **Experimental Procedure and Analysis.** The tie line 106
data of the ternary systems, water + DMAC + 1-pentanol, or 1- 107
hexanol, were measured at the temperatures of 298.15 and 108
308.15 K under 101.1 KPa. The experimental procedure of tie- 109
line determination has been described exhaustively in previous 110
studies.^{14–18} Feed samples were prepared by mixing appropriate 111
amounts of water, DMAC, and solvent in an equilibrium cell at 112
constant temperature by using a thermostatic bath with an 113
accuracy of $\pm 0.1 \text{ K}$, and the components were weighed on an 114
analytical balance (Model Nahita YP402N, accurate to ± 0.001 115
g). The mixture was vigorously agitated with a magnetic stirrer 116
for 4 h, and then was left to stand for at least 24 h to reach phase 117
equilibrium. After the above mixture formed two liquid phases, 118
three samples were obtained from both the phases using 119
syringes. They were analyzed with a chromatograph (GC) by 120
applying an internal standard method, where acetone was 121
chosen as the internal standard. The gas chromatograph (GC- 122
2014 provided by SHIMADZU, Japan) was fitted with a 123
Porapak-Q stuffed section (2 m length, 3 mm measurement) 124
and a warm conductivity indicator; the hydrogen stream rate was 125
 $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and the segment temperature was 453.15 K. Every 126
sample was analyzed at least three times to ensure the reliability 127
of the LLE experimental data. A schematic diagram of the static 128
apparatus for the tie line data measurement is shown in Figure 1. 129

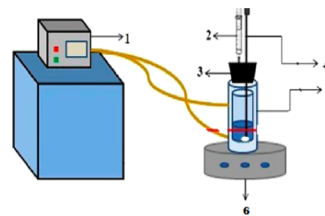


Figure 1. Schematic diagram of the static apparatus for the LLE measurement: 1, thermostatic water bath; 2, syringe; 3, rubber plug; 4, thermometer; 5, equilibrium cell; and 6, magnetic stirring apparatus.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. **Experimental LLE Data.** The measured tie line data in 130
the mass fraction of the ternary mixtures, water + DMAC +1- 131
pentanol or 1-hexanol, at the temperatures of 298.15 and 308.15 132
K under 101.1 KPa are presented in Tables 2 and 3, and shown 133
in the triangle phase diagrams of Figures 2–5. According to 134
Figures 2–5 and the Treyball classification,¹⁹ all the studied 135
ternary mixtures exhibit type-1 of the LLE behavior. For 136
comparison, the heterogeneous region of the water + DMAC + 137

Table 2. Experimental Tie-Line Data in the Mass Fractions for {Water (1) + DMAC (2) + 1-Pentanol (3)} at (298.15 and 308.15) K and at 101.1 KPa^a

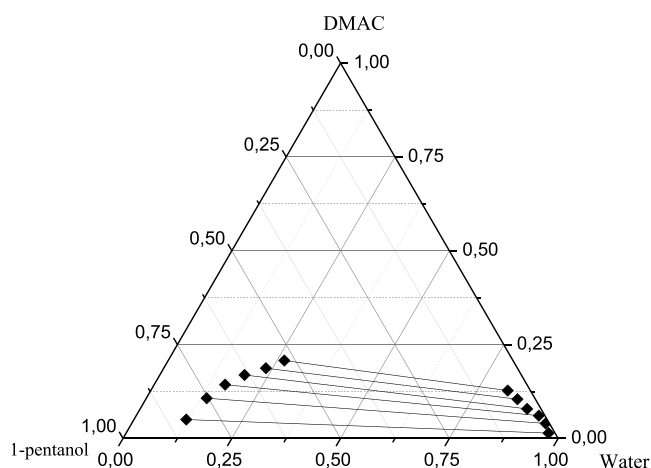
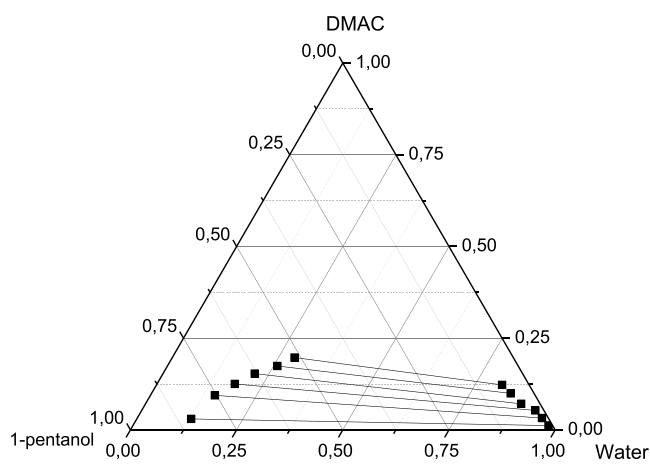
T(K)	aqueous phase			organic phase			D_2	S
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
298.15	0.9708	0.0142	0.015	0.1202	0.0503	0.8295	3.5423	28.6091
	0.9513	0.0399	0.0088	0.1387	0.1071	0.7542	2.6842	18.4102
	0.9253	0.0607	0.014	0.1629	0.1433	0.6938	2.3608	13.4097
	0.8893	0.0787	0.032	0.1947	0.1690	0.6363	2.1474	9.8083
	0.8541	0.1045	0.0414	0.2349	0.1871	0.5780	1.7904	6.5100
	0.8203	0.1276	0.0521	0.2669	0.2075	0.5256	1.6262	4.9979
308.15	0.9786	0.0118	0.0096	0.1281	0.0299	0.842	2.5339	19.3567
	0.9528	0.0322	0.015	0.1519	0.0941	0.754	2.9224	18.3306
	0.9268	0.0529	0.0203	0.1832	0.1252	0.6916	2.3667	11.9732
	0.8844	0.071	0.0446	0.2161	0.1533	0.6306	2.1592	8.8364
	0.8456	0.0995	0.0549	0.2591	0.1741	0.5668	1.7497	5.7105
	0.8138	0.1225	0.0637	0.2878	0.1971	0.5151	1.6090	4.5496

^aStandard uncertainties u are: $u(w) = 0.001$, $u(T) = 0.1$ K and $u(P) = 1$ KPa.

Table 3. Experimental Tie-Line Data in the Mass Fractions for {Water (1) + DMAC (2) + 1-Hexanol (3)} at (298.15 and 308.15) K and at 101.1 KPa^a

T(K)	aqueous phase			organic phase			D_2	S
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
298.15	0.9752	0.0142	0.0106	0.1039	0.1095	0.7866	7.7113	72.3776
	0.9551	0.0322	0.0127	0.1444	0.1895	0.6661	5.8851	38.9256
	0.9304	0.0503	0.0193	0.1689	0.2205	0.6106	4.3837	24.1480
	0.9008	0.0737	0.0255	0.1994	0.2487	0.5519	3.3745	15.2444
	0.8667	0.1018	0.0315	0.2360	0.2694	0.4946	2.6464	9.7187
	0.8241	0.1379	0.038	0.3144	0.2824	0.4032	2.0479	5.3678
308.15	0.9502	0.019	0.0308	0.1321	0.0891	0.7788	4.6895	33.7316
	0.9315	0.0349	0.0336	0.168	0.169	0.663	4.8424	26.8494
	0.9045	0.0529	0.0426	0.1949	0.1998	0.6053	3.7769	17.5282
	0.8806	0.0787	0.0407	0.2233	0.2282	0.5485	2.8996	11.4349
	0.8429	0.1095	0.0476	0.2607	0.2513	0.488	2.2950	7.4202
	0.8117	0.1406	0.0477	0.3367	0.2644	0.3989	1.8805	4.5334

^aStandard uncertainties u are: $u(w) = 0.001$, $u(T) = 0.1$ K and $u(P) = 1$ KPa.

**Figure 2.** Ternary phase diagram of the {water (1) + DMAC (2) + 1-pentanol (3)} ternary system at 298.15 K.**Figure 3.** Ternary phase diagram of the {water (1) + DMAC (2) + 1-pentanol (3)} ternary system at 308.15 K.

138 n -alcohol ternary system increases with the increase of the alkyl

139 chain in the n -alcohols.

140 To examine the extraction capability of 1-pentanol and 1-

141 hexanol to separate DMAC from water, the distribution

coefficient (D_i) of the i th component and the selectivity (S)

are calculated as¹⁴

$$D_i = \frac{w_{i3}}{w_{i1}} \quad (1) \quad 144$$

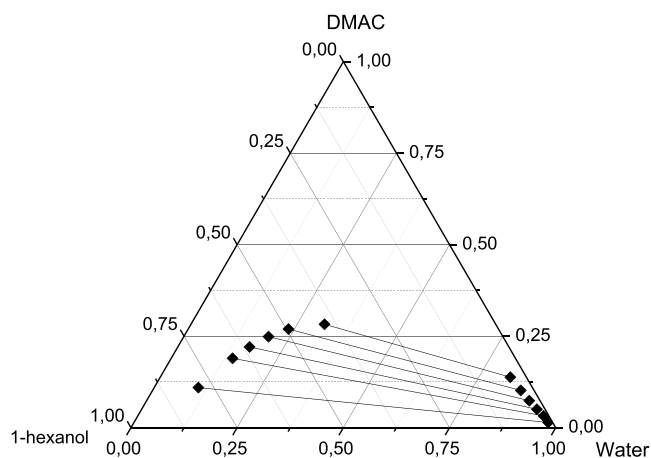


Figure 4. Ternary phase diagram of the {water (1) + DMAC (2) + 1-hexanol (3)} ternary system at 298.15 K.

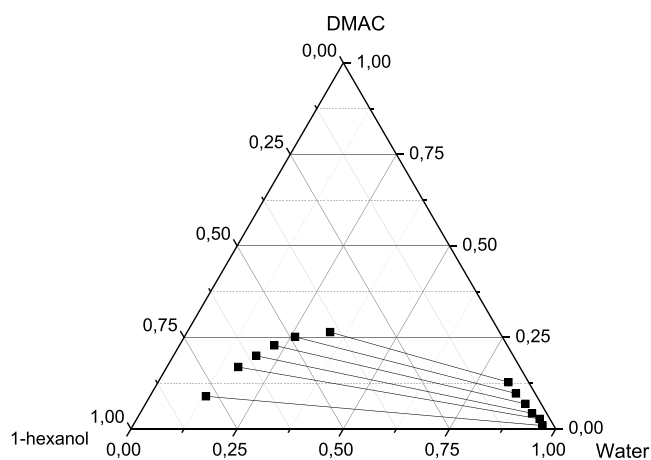


Figure 5. Ternary phase diagram of the {water (1) + DMAC (2) + 1-hexanol (3)} ternary system at 308.15 K.

$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad (2)$$

146 where w_{i1} and w_{i3} are the mass fraction of the i th component in
147 the water-rich phase and the solvent phase, respectively. The
148 experimental distribution coefficients (D_2) and selectivity (S) of
149 DMAC for different solvents are calculated and listed in Tables 2
150 and 3, and shown in Figures 6 and 7, respectively.

151 According to the measured results, the distribution coefficient
152 of DMAC is within the range of 1.61–3.54 and 1.88–7.71 for 1-
153 pentanol and 1-hexanol as the solvent, respectively. Therefore,
154 1-hexanol was demonstrated to be a suitable solvent for
155 separation of DMAC from an aqueous solution. Meanwhile,
156 the selectivity was within 4.549–28.61 and 4.53–72.37 for 1-
157 pentanol and 1-hexanol, respectively. The measured selectivity
158 values obtained in this work are compared with those reported
159 for a number of solvents mentioned above^{7,8} (Figure 8).
160 According to this Figure, the highest values of selectivity are
161 achieved when chloroform, 1-pentanol or 1-hexanol are used as a
162 solvent. The selectivity decreased in the following order:
163 chloroform > 1-hexanol > 1-pentanol > dichloromethane >
164 MIBC > IPA ≥ IPE at two temperatures. This comparison helps
165 researchers for the selection of a suitable solvent for the DMAC
166 extraction from water.

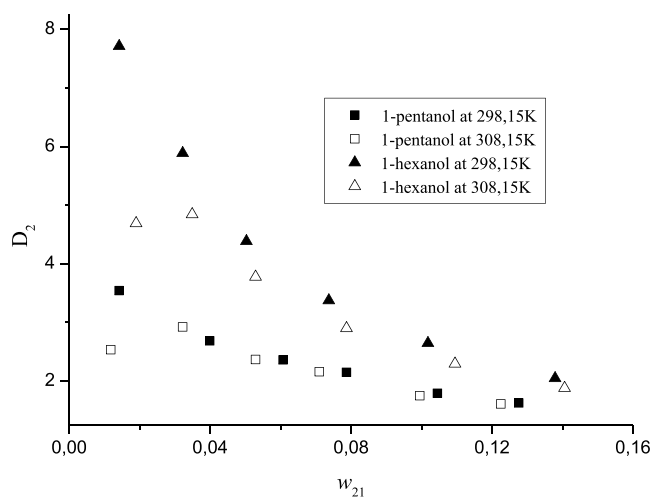


Figure 6. Distribution coefficient of DMAC versus mass fraction percent of DMAC in the water-rich phase.

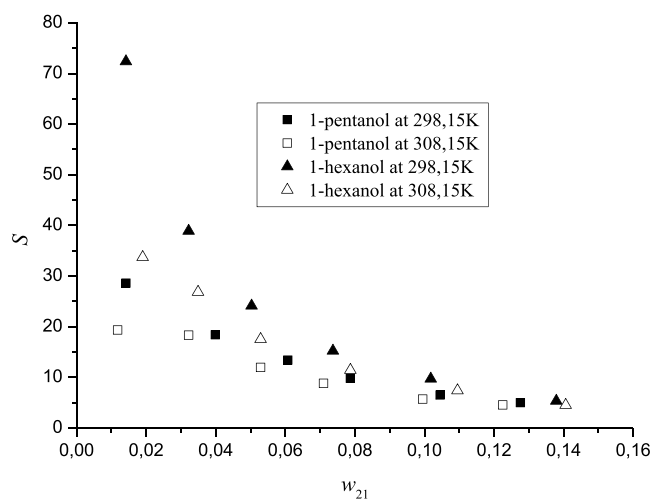


Figure 7. Selectivity versus mass fraction percent of DMAC in the water-rich phase.

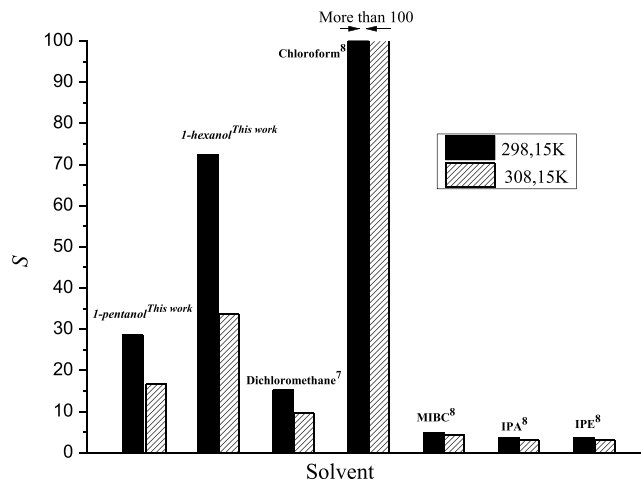


Figure 8. Comparison of DMAC selectivity (S).

On the other hand, the distribution coefficient and the
167 selectivity of DMAC decrease slightly with the increase of
168 temperature, for 1-hexanol as a solvent. A lower temperature of
169 298.15 K provides the higher values of distribution coefficient 170

171 and selectivity (i.e. higher DMAC solubility in the 1-hexanol
172 rich-phase) and they decrease as the temperature increases,
173 which is the same as that reported in many papers.^{20–23} It has to
174 be noted that the effect of temperature for 1-pentanol is not
175 noticeable. The reason might be that the dissolution heat of
176 DMAC in water and 1-pentanol had a relatively small difference.
177 These results indicate that low temperature is advantageous for
178 the extraction process performance.
179 The reliability of the experimental LLE data was validated by
180 applying the Hand and Othmer–Tobias equations,^{24,25} shown
181 as eqs 3 and 4, respectively

$$\ln \frac{[(1 - w_{33})]}{w_{33}} = a_1 + b_1 \cdot \ln \frac{[(1 - w_{21})]}{w_{21}} \quad (3)$$

$$\ln(w_{13}/w_{33}) = a_2 + b_2 \ln(w_{11}/w_{21}) \quad (4)$$

184 where a_1 , b_1 , a_2 , and b_2 are the parameters of the Othmer–
185 Tobias and Hand equations, respectively. w_{11} is the mass fraction
186 of water in the water-rich phase, w_{33} the mass fraction of n -
187 alcohol in the n -alcohol-rich phase, w_{23} the mass fraction of
188 DMAC in the n -alcohol-rich phase, and w_{21} the mass fraction of
189 DMAC in the water-rich phase. The straight-lines plotted using
190 the Othmer–Tobias and Hand equations are shown in Figures 9

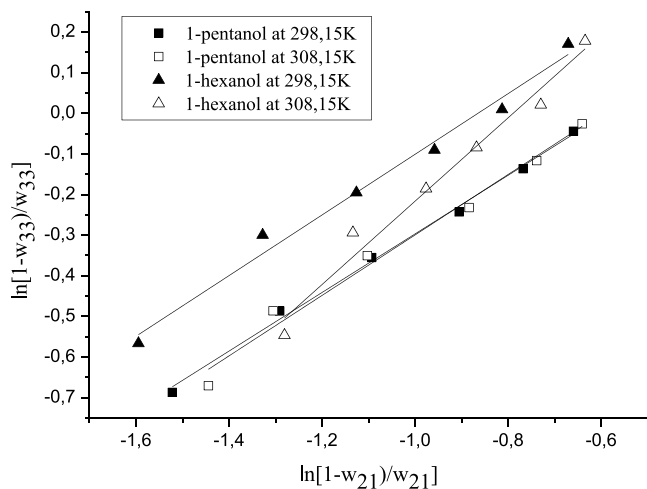


Figure 9. Othmer–Tobias plots of the system {water (1) + DMAC (2) + alkanols (3)}.

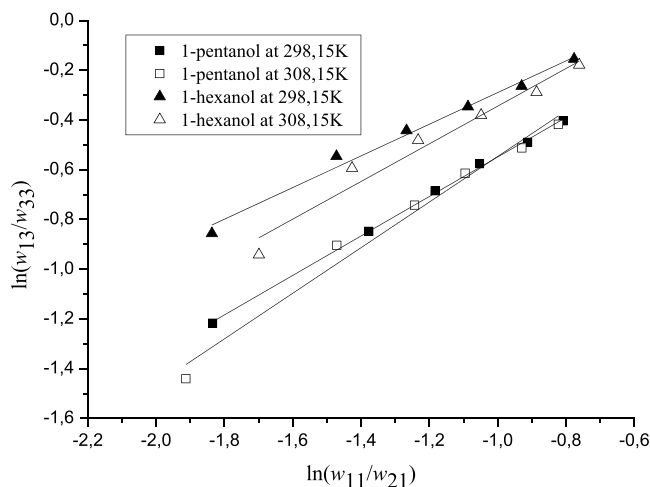


Figure 10. Hand plots of the system {water (1) + DMAC (2) + alkanols (3)}.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i \\ & - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j + q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ij} \right) \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

where

$$\begin{aligned} \theta_i = \frac{q_i x_i}{r_T} \quad q_T = \sum_{k=1}^n q_k x_k \quad \varphi_i = \frac{r_i x_i}{r_T} \\ r_T = \sum_{k=1}^n r_k x_k \end{aligned} \quad (6)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_k - q_k) + 1 - r_k \quad (7)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{A_{ij}}{T} \right) \quad (8)$$

The NRTL activity coefficient (γ_i) is given by

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \tau_{ij} G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (9)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{A_{ji}}{T} \quad (10)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (11)$$

where subscripts i , j , and k refer to the components; A_{ij} is the binary interaction parameter of the UNIQUAC and NRTL models, z is the coordination number fixed to 10; q_i and r_i are van der Waals surface and surface area parameters of a component for the UNIQUAC equation were taken from the Aspen Plus V 8.4 physical properties data bank and are presented in Table 5, ϕ_i and θ_i are the segment fraction and area fraction; G_{ji} and α_{ji} are

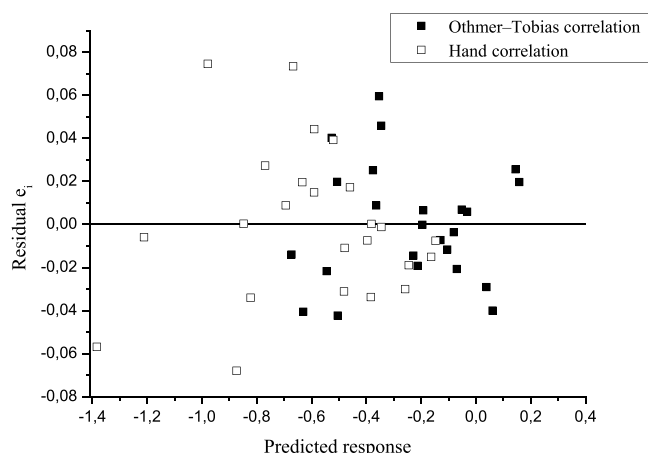
191 and 10, respectively. The fitting parameters and the regression
192 coefficients (R^2) in both equations for the studied ternary
193 mixtures are given in Table 4. All of the R^2 values are more than
194 0.97. It means a good degree of reliability of the measured tie-
195 line data was obtained. Figure 11 shows the standardized
196 residuals plotted against the predicted response with a useful
197 reference line at zero. In general, this Figure presents a good
198 residual plot for both reliability equations (heteroscedasticity
199 distribution and symmetric distribution around the zero lines
200 without large residuals). It should also be noted that this plot will
201 help to decide on whether a linear model is appropriate for the
202 observed data.

203 **3.2. Data Correlation.** The experimental tie-line data for
204 each ternary system at 298.15 and 308.15 K were correlated
205 using the UNIQUAC and NRTL excess Gibbs free energy
206 models.^{26,27}

207 The UNIQUAC activity coefficient (γ_i) can be expressed as
208 follows

Table 4. Othmer–Tobias and Hand Equation Parameters, a , b , and Regression Coefficients R^2 for the Studied Systems Water (1) + DMAC (2) + Solvents (3) (1-Pentanol or 1-Hexanol)

solvent	Othmer–Tobias correlation			Hand correlation		
	a_1	b_1	R^2	a_2	b_2	R^2
1-pentanol at 298.15 K	0.4239	0.721	0.9965	0.2453	0.7939	0.9988
1-pentanol at 308.15 K	0.4444	0.7441	0.9846	0.3707	0.9171	0.9824
1-hexanol at 298.15 K	0.6453	0.7464	0.9863	0.3473	0.6368	0.9875
1-hexanol at 308.15 K	0.8092	1.026	0.9770	0.4131	0.7573	0.9651

**Figure 11.** The plot of the residuals against the predicted response for both reliability equations. The residuals “bounce randomly” around the zero line suggesting that the assumption that the relationship is linear is reasonable.

225 the energy parameter and the nonrandomness of the NRTL
226 model, which was fixed at 0.2.

Table 5. UNIQUAC Structural Parameters r and q

component	r	q
water	0.9200	1.3997
DMAC	3.7601	3.2760
1-pentanol	4.5987	4.208
1-hexanol	5.2731	4.748

227 Thermodynamics models were adjusted to the observed data
228 using an iterative PC program dependent on the blend of the
229 Newton–Raphson strategy and the swarm-based metaheuristic
230 search method namely EHA.^{28,29} The adjusted parameters of
231 the both activity coefficient models were obtained by
232 minimizing the following objective function

$$\min F_{\text{Obj}} = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 f_{p_{ijk}} (w_{ijk}^{\text{cal}} - w_{ijk}^{\text{exp}})^2 \quad (12)$$

234 where M is the number of experimental tie-lines used in data
235 fitting, w^{exp} and w^{cal} are the experimental and calculated mass
236 fractions, and the subscripts i , j , and k correspond to the
237 component, phase, and tie-line, respectively; while $f_{p_{ijk}}$ is the
238 weight factors associated with the experimental points that were
239 used in data correlation.

240 The minimization of this objective function (eq 12) was done
241 using the interaction parameters (A_{ij} and A_{ji}) as decision
242 variables where the EHA was the optimization solver. The
243 EHA^{28,29} is a newly proposed swarm intelligence-based
244 algorithm inspired by the herding behavior of an elephant

group that combines the exploitation and the exploration stages
245 of the EHA. In the original EHA approach, the process of
246 intensification is performed by the updating operator, and the
247 new position (i.e. solution) depends of the current best solution
248 in the population.²⁸

The basic EHA includes the following simplified rules:³⁰ (1)
250 Elephants belonging to different clans live together led by a
251 matriarch. Any clan has a set number of elephants. For the
252 purposes of modeling, we assume that each clan consists of an
253 equal, unchanging number of elephants, (2) the positions of the
254 elephants in a clan are updated based on their relationship with
255 the matriarch. EHA models this behavior through an updating
256 operator, (3) mature male elephants leave their family groups to
257 live alone. We assume that during each generation, a fixed
258 number of male elephants leave their clans. Accordingly, EHA
259 models the updating process using a separating operator, (4)
260 generally; the matriarch in each clan is the eldest female
261 elephant. For the purposes of modeling and solving the
262 optimization problems, the matriarch is considered the fittest
263 elephant individual in the clan. Through several computer
264 simulation experiments, the impact of key parameters on the
265 optimization solver performance is analyzed and verified (see
266 the Supporting Information for a detailed description).

More details of its numerical implementation can be found in
268 refs 28–30. For each set of variables (i.e. binary interaction
269 parameters) proposed by the EHA, the Newton–Raphson
270 method was used for the determination of the tie-lines with the
271 corresponding thermodynamic model. Additionally, the per-
272 formance of the EHA has been checked in the presence and
273 absence of the application of closure equations (i.e. EHA-C and
274 EHA, respectively).³¹ These equations describe a linear
275 relationship among the binary interaction parameters of the
276 limited composition models for multicomponent mixtures and
277 may be defined as follows for ternary systems

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

Equation 13 demonstrates that lone five out of binary
280 interaction parameters are free and, therefore, the minimization
281 of eq 12 can be performed choosing a lot of five choice factors A_{ij}
282 and utilizing eq 13 for deciding the staying one. More pieces of
283 information about this concept can be found in refs 32–35.

The fitting quality is evaluated using two statistics equations;
285 the root-mean squared deviation (rmsd) and average relative
286 deviation (ARD) were calculated using the following
287 expressions³⁶

$$\text{rmsd} = (F_{\text{Obj}} / (6 \times M))^{0.5} \quad (14)$$

$$\text{ARD} = \frac{1}{6M} \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \left(\frac{|w_{ijk}^{\text{exp}} - w_{ijk}^{\text{cal}}|}{w_{ijk}^{\text{exp}}} \right) \quad (15)$$

For illustration, Figure 12 shows the convergence profile of
291 the objective function using the EHA for both NRTL and 292

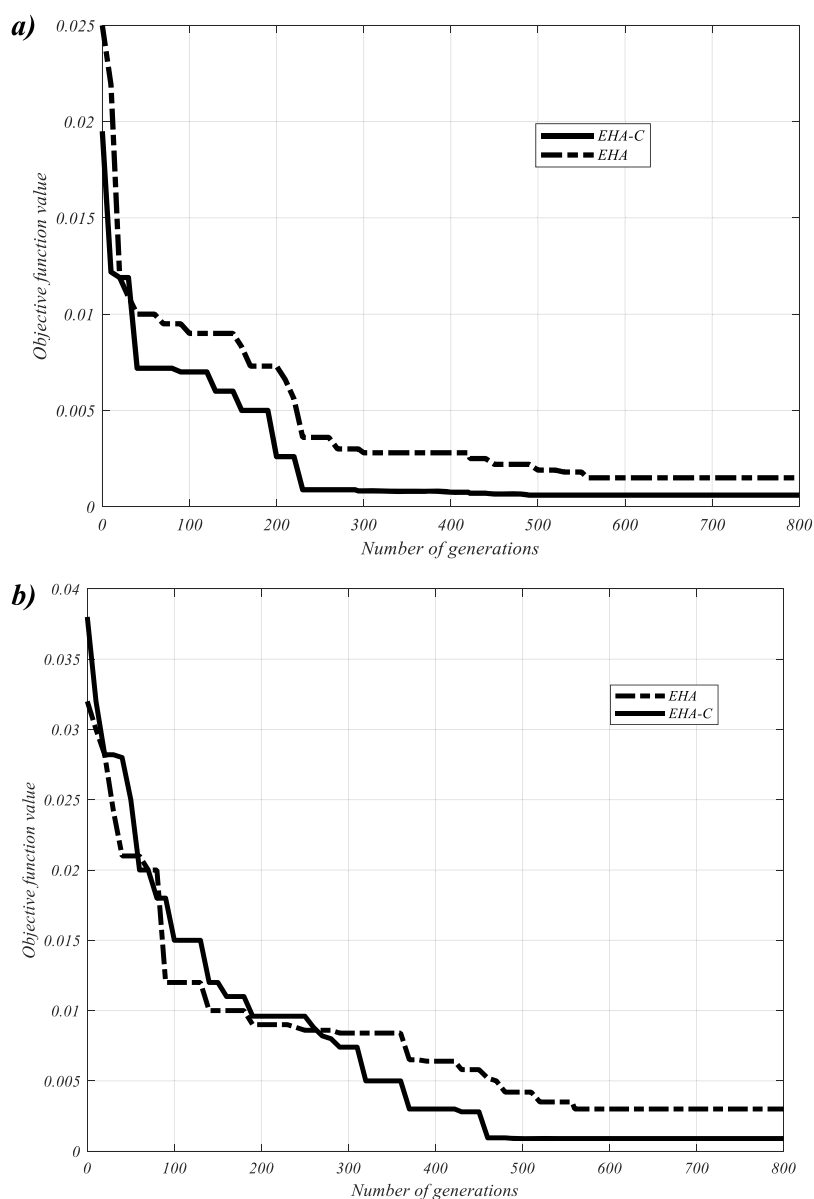


Figure 12. Convergence performance of the EHA solver versus the number of generations for LLE parameter estimation in the system: water + DMAC + 1-pentanol at 298.15 K, (a) UNIQUAC and (b) NRTL.

Table 6. NRTL ($\alpha = 0.2$) Binary Interaction Parameters for the Ternary System Water (1) + DMAC (2) + Solvents (3)

ternary system	$i-j$	A_{ij}/K	A_{ji}/K	rmsd (%)	ARD (%)
water + DMAC + 1-pentanol at 298.15 K	1-2	1239.62	718.53	0.125	1.150
	1-3	237.75	538.10		
	2-3	351.69	1173.13		
water + DMAC + 1-pentanol at 308.15 K	1-2	1283.15	683.96	0.121	1.182
	1-3	254.66	516.81		
	2-3	377.38	1238.72		
water + DMAC + 1-hexanol at 298.15 K	1-2	1416.83	973.42	0.128	1.172
	1-3	688.28	1015.13		
	2-3	554.96	1325.22		
water + DMAC + 1-hexanol at 308.15 K	1-2	1373.67	1006.76	0.130	1.165
	1-3	716.43	1131.22		
	2-3	586.48	1368.18		

293 UNIQUAC models for the selected ternary systems with two
 294 different operating scenarios: (i) with the closure equation
 295 (EHA-C) and (ii) without the closure equation (EHA).

Generally, it can be seen that ≈ 500 th, 600th iterations of the
 EHA-C and EHA, respectively are sufficient to find the optimal
 solutions (i.e. interaction parameters); further generations only

Table 7. UNIQUAC Binary Interaction Parameters for the Ternary System Water (1) + DMAC (2) + Solvents (3)

ternary system	$i-j$	A_{ij}/K	A_{ji}/K	rmsd (%)	ARD (%)
water + DMAC + 1-pentanol at 298.15 K	1-2	302.79	-151.48	0.100	1.125
	1-3	1512.00	227.38		
	2-3	464.85	365.50		
water + DMAC + 1-pentanol at 308.15 K	1-2	365.37	-230.62	0.108	1.131
	1-3	1569.51	243.46		
	2-3	442.81	-287.25		
water + DMAC + 1-hexanol at 298.15 K	1-2	685.95	143.27	0.115	1.145
	1-3	1212.20	-689.51		
	2-3	837.61	-521.42		
water + DMAC + 1-hexanol at 308.15 K	1-2	753.36	184.55	0.112	1.120
	1-3	1238.60	-726.36		
	2-3	897.29	-498.86		

299 seem to improve marginally upon the solution obtained. For
 300 instance, EHA-C may require a minor numerical effort than that
 301 for the EHA for reaching the same accuracy in the objective
 302 function value for the NRTL and UNIQUAC models, see Figure
 303 12. It should be noted that the convergence profile of the
 304 objective function for the other studied ternary systems is similar
 305 to the earlier one for both activity coefficient models.

306 The obtained binary interaction parameters of the UNI-
 307 QUAC and NRTL models for the ternary systems, (water +
 308 DMAC + 1-pentanol) and (water + DMAC + 1-hexanol), at the
 309 temperatures of 298.15 and 308.15 K under 101.1 KPa are
 310 shown in Tables 6 and 7. As shown in these Tables, the rmsd and
 311 ARD values calculated for both thermodynamic models were
 312 less than 0.14 and 1.19%, respectively, which indicate that the
 313 experimental tie line data can be correlated using the
 314 UNIQUAC and NRTL models. According to the rmsd and
 315 ARD values, the UNIQUAC model is more accurate than the
 316 NRTL model. The measured tie-line data of all composition
 317 versus the calculated equilibrium compositions for both phases
 318 with NRTL and UNIQUAC thermodynamic models are
 319 illustrated in Figure 13. This Figure indicates that the measured
 320 tie-line compositions for both phases are in great concurrence
 321 with the determined ones (almost all data points fall on the
 322 diagonal) and, consequently, a good match with the phase
 323 diagrams was also obtained for the studied systems. Finally, the
 324 residual (e_i) plots for w_i are also graphically represented in Figure
 325 14. As depicted in Figure 14, the residual (e_i) plots of the NRTL

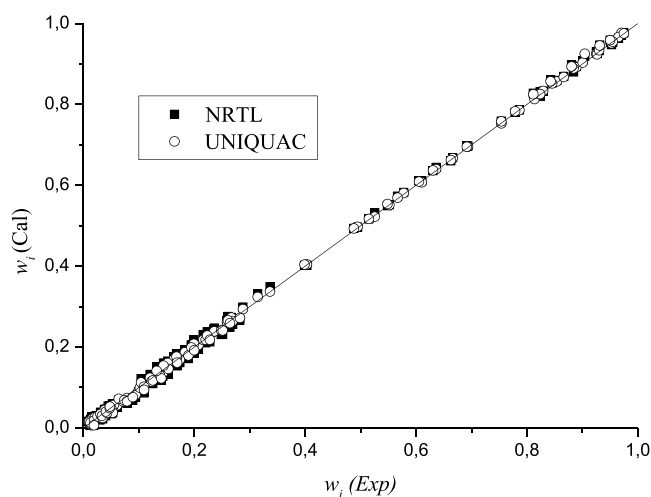


Figure 13. Comparison of the measured and calculated data (all data).

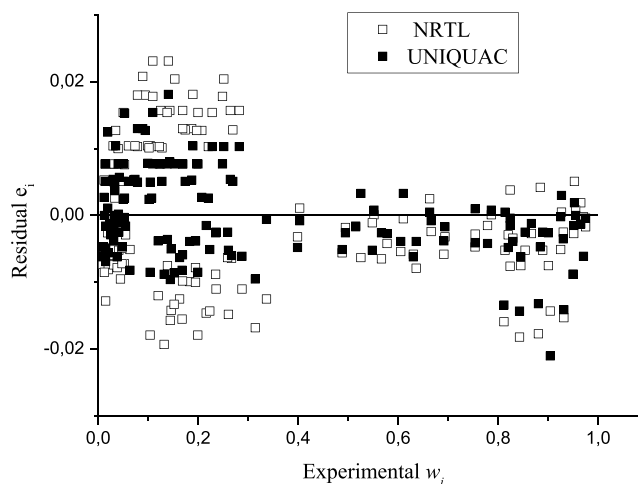


Figure 14. Residual plots of LLE compositions of all data.

and UNIQUAC activity coefficient models for all data showed a
 326 random distribution but with different error variances. This
 327 residual (e_i) analysis also confirmed that the UNIQUAC model
 328 was the best option to regress the experimental tie line data.
 329

4. CONCLUSIONS

Experimental LLE data of the ternary systems (water + DMAC +
 330 1-pentanol) and (water + DMAC + 1-hexanol) were obtained at
 331 the temperatures of 298.15 and 308.15 K under 101.1 KPa. All
 332 studied mixtures exhibit type-1 behavior of the LLE. The Hand
 333 and Othmer–Tobias equations were used to ascertain the
 334 reliability of the experimental tie line data and high levels of
 335 agreement were revealed. The DMAC distribution ratio and the
 336 selectivity of the studied systems were calculated from the
 337 experimental tie line data. Compared with 1-pentanol and 1-
 338 hexanol, 1-hexanol is an excellent solvent for DMAC extraction
 339 because of its extraction efficiency. For modeling, the NRTL and
 340 the UNIQUAC models reproduced the tie lines very well by
 341 estimating the binary interaction coefficients, and it was found
 342 that the UNIQUAC model predicts a better agreement for all
 343 ternary systems.
 344

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at
 347 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.9b01029>.
 348

Elephant herding optimization (EHO) parameter adjust-
 349 ment (PDF)
 350

351 ■ AUTHOR INFORMATION

352 Corresponding Author

353 Abdelkrim Merzougui – Department of Chemical Engineering,
354 University of Biskra, Biskra 07000, Algeria; orcid.org/0000-0003-0587-8974;
355 Email: merzouguikarim@yahoo.com

356 Authors

357 Nassima Lami – Department of Chemical Engineering, University
358 of El-ouad, El Oued 39000, Algeria

359 Hasan Uslu – Faculty of Engineering, Food Engineering
360 Department, Nigde Omer Halisdemir University, Nigde 51240,
361 Turkey; orcid.org/0000-0002-4985-7246

362 Complete contact information is available at:

363 <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jced.9b01029>

364 Notes

365 The authors declare no competing financial interest.

366 ■ REFERENCES

- 367 (1) KIRK, O. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 ed.; John Wiley
368 and sons: New York, 1991.
- 369 (2) Princivalle, A.; Pasini, F.; Perbellini, L. S-(acetamidomethyl)-
370 mercapturic acid (AMMA): A new biomarker for occupational
371 exposure to N,N-dimethylacetamide. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol.*
372 *Biomed. Life Sci.* **2010**, *878*, 2515–2519.
- 373 (3) Gong, W.; Liu, X.; Zhu, B. Dimethylacetamide-induced
374 occupational toxic hepatitis with a short term recurrence: a rare case
375 report. *J. Thorac. Dis.* **2016**, *8*, E408–E411.
- 376 (4) *Opinion of the Committee for Risk Assessment on a Dossier Proposing*
377 *Harmonised Classification and Labelling at EU Level of DMAc. (ECHA)*;
378 European Chemical Agency: Helsinki, Finland, 2014; Vol. (EC) No
379 1272/2014, p 6.
- 380 (5) Nomiyama, T.; Omae, K.; Ishizuka, C.; Yamauchi, T.; Kawasumi,
381 Y.; Yamada, K.; Endoh, H.; Sakurai, H. Dermal absorption of N,N-
382 dimethylacetamide in human volunteers. *Int. Arch. Occup. Environ.*
383 *Health* **2000**, *73*, 121–126.
- 384 (6) Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Zhang, J.;
385 Liang, S.; Wang, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in
386 the aquatic environment and their fate and removal during wastewater
387 treatment. *Sci. Total Environ.* **2014**, *473–474*, 619–641.
- 388 (7) Wang, C.; Xiaojing, L.; Peng, W.; Pengfei, Y. Determination and
389 Correlation of Liquid–Liquid Equilibrium Data for the Ternary
390 Dichloromethane + Water + N,N-Dimethylacetamide System. *J. Chem.*
391 *Eng. Data* **2014**, *59*, 1733–1736.
- 392 (8) Jia, B.; Chao, Z.; Kun, X.; Yingmin, Y.; Qingsong, L. Measurement
393 and Thermodynamic Modeling of Ternary (Liquid + Liquid)
394 Equilibrium for Extraction of N,N-Dimethylacetamide from Aqueous
395 Solution with Different Solvents. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 1859–
396 1864.
- 397 (9) Wang, C.; Xiaojing, L. Determination and correlation of liquid–
398 liquid equilibrium data for the dichloromethane + water + N,N-
399 dimethylacetamide + NaCl system. *Fluid Phase Equilib.* **2015**, *392*, 43–
400 48.
- 401 (10) Ye, C.; Lin, C.; Qiu, T. Determination and Correlation of
402 Liquid–Liquid Equilibrium Data for the Ternary System of DMF-
403 CHCl₃-H₂O. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* **2009**, *23*, 183–186.
- 404 (11) Zhao, D.; Shu'ni, L.; Quanguo, Z.; Yucheng, J.; Mancheng, H.
405 Solid–Liquid Equilibrium (SLE) of the N,N-Dimethylacetamide
406 (DMA) + MCl (M = Na, K, Rb, and Cs) + Water Ternary Systems
407 at Multiple Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 1423–1434.
- 408 (12) Li, J.; Chunlai, L.; Chengxue, W.; zhenheng, D. Salting-out effect
409 of sodium carbonate on the liquid–liquid equilibrium of (Water +
410 Dichloromethane + N,N-Dimethylacetamide) system at temperature
411 T=(298.15 and 308.15) K. *Sep. Sci. Technol.* **2019**, *54*, 1194–1203.
- 412 (13) Lin, Q.; Zhu, S. L.; Dai, Y. Y. The Research on Treatment and
413 Recovery of DMAC-Contained Waste Water by Means of Solvent
414 Extraction. *Technol. Water. Treat.* **2002**, *28*, 196–197.

- (14) 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 Equilib.* **2011**, *309*, 161–167.
- (15) Laiadi, D.; Hasseine, A.; Merzougui, A. Homotopy method to
predict liquid-liquid equilibria for ternary mixtures of (water +
carboxylic acid + organic solvent). *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *313*,
114–120.
- (16) Merzougui, A.; Hasseine, A.; Laiadi, D. Liquid-liquid equilibria of
{n-heptane + toluene + aniline} ternary system: experimental data and
correlation. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *308*, 142–146.
- (17) Merzougui, A.; Hasseine, A.; Laiadi, D. Application of the
harmony search algorithm to calculate the interaction parameters in
liquid-liquid phase equilibrium modeling. *Fluid Phase Equilib.* **2012**,
324, 94–101.
- (18) Timedjehdine, M.; Hassiene, A.; Merzougui, A. Measurement
and correlation of liquid-liquid equilibrium of water + carboxylic acid or
alcohol+1.8-Cineole ternary systems. *Alger. J. Eng. Res.* **2017**, *1*, 37–41.
- (19) Treyball, D. E. *Liquid Extraction*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New
York, 1963.
- (20) Wang, B.; Rong, M.; Wang, P.; Chen, S. Liquid-liquid equilibria
for the ternary system n-butyl acetate + pyrocatechol + water at
different temperatures at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 3184–
3189.
- (21) Yang, C.; Qian, Y.; Guo, J.; Chen, J.; Peng, J. Liquid-liquid
equilibria for the ternary system methyl isobutyl ketone + m-
benzenediol + water. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 3324–3328.
- (22) Yang, C.; Qian, Y.; Guo, J.; Chen, J. Liquid-liquid equilibria for
the ternary system methyl isobutyl ketone + 1,2-benzenediol + water. *J.*
Chem. Eng. Data **2014**, *59*, 3663–3667.
- (23) Yinshuang, Z.; Bokun, C.; Siyu, Y. Liquid–Liquid Equilibrium
for the Ternary Systems (Methyl Isobutyl Ketone + Quinoline or
Isoquinoline + Water) at 298.15, 318.15, and 338.15 K. *J. Chem. Eng.*
Data **2018**, *63*, 2758–2765.
- (24) Hand, D. B. Dimeric Distribution. *J. Phys. Chem.* **1930**, *34*, 1961–
2000.
- (25) Othmer, D.; Tobias, P. Liquid-Liquid Extraction Data- Partial
Pressures of Ternary Liquid Systems and the Prediction of Tie Lines.
Ind. Eng. Chem. **1942**, *34*, 696–700.
- (26) Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of*
Gases and Liquids, 5th ed., McGraw-hill: New York, 2001.
- (27) Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermody-
namic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135–
144.
- (28) Wang, G. G.; Suash, D.; Coelho, L. D. S. *Elephant Herding*
Optimization, 3rd International Symposium on Computational and
Business Intelligence; ISCBI, 2015.
- (29) Wang, G. G.; Deb, S.; Gao, X. Z.; Coelho, L. D. S. A new
metaheuristic optimisation algorithm motivated by elephant herding
behaviour. *Int. J. Bio-Inspired Comput.* **2017**, *8*, 394–409.
- (30) Li, J.; Lihong, G.; Yan, L.; Chang, L. Enhancing Elephant
Herding Optimization with Novel Individual Updating Strategies for
Large-Scale Optimization Problems. *Mathematics* **2019**, *7*, 395–429.
- (31) Merzougui, A.; Labeled, N.; Hasseine, A.; Bonilla-Petriciolet, A.;
Laiadi, D.; Bacha, O. Parameter Identification in Liquid-Liquid
Equilibrium Modeling of Food-Related Thermodynamic Systems
Using Flower Pollination Algorithms. *Open Chem. Eng. J.* **2016**, *10*,
59–73.
- (32) Sahoo, R. K.; Tamal, B.; Syed, A. A.; Ashok, K. Improved binary
parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL
model without and with closure equations. *Fluid Phase Equilib.* **2006**,
239, 107–119.
- (33) Syed, A. A.; Ashok, K. Closure Equations in the Estimation of
Binary Interaction Parameters. *Korean J. Chem. Eng.* **2003**, *20*, 736–
744.
- (34) Hála, E. Note to Bruin-Prausnitz One-Parameter and Palmer-
Smith Two-Parameter Local Composition Equation. *Ind. Eng. Chem.*
Process Des. Dev. **1972**, *11*, 638.

- 483 (35) Merzougui, A.; Bonilla-Petriciolet, A.; Hasseine, A.; Laiadi, D.;
484 Labeled, N. Modeling of liquid–liquid equilibrium of systems relevant for
485 biodiesel production using Backtracking Search Optimization. *Fluid*
486 *Phase Equilib.* **2015**, 388, 84–92.
- 487 (36) Wang, Z.; Liu, K.; Wang, P.; Xu, D.; Gao, J.; Zhang, L.; Li, M.;
488 Wang, Y. Liquid–Liquid Equilibrium Measurements and Correlation
489 for Ternary Systems (Butyl Acetate + 1-Butanol + Ethylene Glycol/1,3-
490 Propanediol/Ethanolamine) at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, 64,
491 3244–3249.