

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des sciences appliquées
Département de Génie des procédés
Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Industries pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Présenté Par :

Djaborebbi Hana

Hamiti Boutheina

Thème :

Etude des équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaires (Eau + Acide formique+Solvant1+Solvant2) en utilisant le model NRTL

Soutenu publiquement le :
Devant le jury composé de :

Dr. Bacha Oussama	MCB (UKM Ouargla)	Président
Dr. Hassini Zineb	MCB (UKM Ouargla)	Examinatrice
Dr. Timedjehdine Mebarka	MAB (UKM Ouargla)	Encadreur

Année universitaire 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents **G. FARIDA** et **DJ. ABD ELDJEBBAR**. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur
de

l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure

bonne santé et longue vie.

et bien sûr à mes seours

RIANE et **IMANE**

A toute ma famille, et mes amis,

et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce

projet soit possible, je vous dis merci.

HANA

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de

l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure

bonne santé et longue vie.

et bien sur à mes seours et mes frères.

A toute ma famille, et mes amis,

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce

projet soit possible, je vous dis merci.

BOUSHEINA

Remerciement

Avant tous, nous remercions DIEU qui nous a donné la force, le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail.

*Cette reconnaissance est infinie envers notre encadreur Mme **TIMEDJEGHDINE Mebarqa** qui n'a pas fait seulement le devoir, mais beaucoup plus que ça étant donné la patience, l'humeur toujours joyeuse et le dévouement sans limite, qui ont été nécessaires aux jeunes apprentis que nous sommes.*

Nous remercions également les membres de jury, Dr. Bacha Oussama et Dr. Hassini Zineb qui ont accepté de lire ce modeste travail et de l'évaluer.

*Nous sommes très honorées que Monsieur **RAHMANI Abdellatif** professeur à l'Université de Ouargla pour son soutien et ses conseils tout au long de notre parcours universitaire, ainsi que Monsieur **SEKRIFA Mohamed Lamine** professeur à l'Université de Ouargla pour nous avoir accompagnées dans les dossiers de notre mémoire.*

Nous ne pouvons pas oublier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce mémoire.

Résumé

Le travail présent concerne l'étude de l'effet du solvant sur l'extraction de l'acide formique à partir des milieux aqueux. Les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes quaternaires (eau + acide formique + acétate butyle + acétate d'éthyle) ont été déterminées expérimentalement à 25°C et à pression atmosphérique. L'indice de réfraction a été utilisé pour mesurer la concentration de tous les composants dans chaque phase. Les données d'équilibres ont été corrélées en utilisant le modèle NRTL. De plus, la fiabilité des données d'équilibres a été vérifiée par les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. Enfin, les coefficients de distribution et les facteurs de séparation ont été déterminés pour évaluer la capacité des deux solvants pour extraire l'acide formique à partir de l'eau.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, Coefficient de distribution et facteur de séparation.

Abstract

This work concerns the study of the effect of the solvent on the extraction of formic acid from aqueous media. Liquid-liquid equilibrium data for the quaternary systems (water + formic acid + butyl acetate + ethyl acetate) were determined experimentally at 25 and atmospheric pressure. Refractive index measurement was employed to determine the concentration of all species in each phase. The equilibrium data were correlated using the NRTL model. In addition, the reliability of the equilibrium data was verified by the Othmer-Tobias and Hand correlations. Finally, distribution coefficients and separation factors were determined to assess the ability of the two solvents to extract formic acid from water.

Key words: Liquid-liquid equilibrium, Coefficient of distribution and separation factor

ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة تأثير المذيب على استخلاص حمض الفورميك من الوسط المائي. ان معطيات توازن سائل – سائل لمجموعة الأنظمة الرباعية (ماء + حمض ال فورميك + خلات البوتيل + خلات الإيثيل) تم حسابها تجريبيا في 298.15 وتحت ضغط جوي. تم استخدام معامل الانكسار لقياس تركيز جميع المكونات في كل مرحلة. تم استعمال نموذج NRTL لاستنتاج عناصر التداخل لمجموعة الرباعية . وبالإضافة إلى ذلك، تم التحقق م ن دقة النتائج التجريبية بتطبيق طريقة أوتمار- توبياس و طريقة هاند . وأخيرا، تم تحديد معاملات التوزيع وعوامل الانفصال لتقييم قدرة المذيبات لاستخراج الأحماض الكربوكسيلية من المياه.

الكلمات المفتاحية: توازن سائل سائل ، معامل التوزيع والفصل

Liste des Tableaux

CHAPITRE I : Etude Théorique		
Tableau I.1	Application de l'extraction Liquide-Liquide.	09
CHAPITRE II : Matériels et Méthode		
Tableau II.1	Propriétés physico-chimiques de l'acétate de butyle.	22
Tableau II.2	Propriétés physico-chimiques de l'acétate d'éthyle.	23
Tableau II.3	Rassemble certaines caractéristiques des solvants utilisés.	24
CHAPITRE III : Résultats Expérimentaux		
Tableau III.1	Les données de la courbe binodale du système {eau (1) +acide formique (2) + (100% acétate de butyle + 0% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	30
Tableau III.2	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide formique (2) + (100% acétate de butyle + 0% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	30
Tableau III.3	Les données de la courbe binodale du système {eau (1) +acide formique (2) + (25% acétate de butyle + 75% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	32
Tableau III.4	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (25% acétate de butyle + 75% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	33
Tableau III.5	Données expérimentales de la courbe binodale du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (50% acétate de butyle + 50% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	34
Tableau III.6	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (50% AB + 50% AE) (3)} à T= 298 K.	35
Tableau III.7	Données expérimentales de la courbe binodale du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (75% acétate de butyle + 25% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	36
Tableau III.8	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) +(75% AB + 25% AE) (3)} à T= 298 K.	37
Tableau III.9	Données expérimentales de la courbe binodale du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (0% acétate de butyle + 100% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	38

Tableau III.10	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (0% acétate de butyle + 100% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	39
Tableau III.11	Coefficient de distribution de l'eau d_1 et de l'acide formique d_2 et facteur de séparation S du système {eau (1) + acide formique (2) + solvant mixte (3)} à T= 298 K	41
Tableau III.12	Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour les systèmes quaternaires {eau (1) + acide formique (AF) (2) + solvant mixte (3)} à T= 298 K.	43
Tableau III.13	Les paramètres d'interaction et les valeurs de rmsd pour les systèmes ternaires {eau (1) + acide formique (2) + solvant mixte (3)} à T=298 K.	45

Liste des Figures

CHAPITRE I : Etude Théorique		
Figure I-1	Présentation d'une extraction liquide-liquide.	4
Figure I-2	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide (Etage théorique).	5
Figure I-3	Courbes de partage ou de distribution.	6
Figure I-4	Schéma de l'extraction à étage unique.	7
Figure I-5	Schéma de l'extraction à 3 étages.	7
Figure I-6	Schéma du principe de l'extraction continue à contre-courant.	8
Figure I-7	Illustration d'une démixtion liquide-liquide en mélange binaire avec l'enthalpie libre du mélange.	12
Figure I-8	Système ternaire : diagramme triangulaire.	13
Figure I-9	Diagramme ternaire de type I.	15
Figure I-10	Diagramme ternaire de type II.	15
Figure I-11	Diagramme ternaire de type 0.	16
CHAPITRE II : Matériels et Méthode		
Figure II-1	Structure de l'acétate de butyle.	22
Figure II-2	Structure moléculaire de l'acétate d'éthyle.	23
Figure II-3	Structure moléculaire d'Acide formique.	24
Figure II-4	Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.	27
CHAPITRE III : Résultats Expérimentaux		
Figure III-1	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + (100% acétate de butyle + 0% acétate d'éthyle) (3)}, -■- eau, -○-acétate de butyle.	29
Figure III-2	Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + (100% acétate de butyle + 0% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	31
Figure III-3	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique+ (25% acétate de butyle + 75% acétate d'éthyle)}, -■- eau, -○- solvant mixte.	32
Figure III-4	Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + (25% acétate de butyle + 75% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	33
Figure III-5	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + (50% acétate de butyle + 50% acétate d'éthyle) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte.	34

Figure III-6	Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + (50% acétate de butyle + 50% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	35
Figure III-7	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + (75% acétate de butyle + 25% acétate d'éthyle) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte.	36
Figure III-8	Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + (75% acétate de butyle + 25% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	37
Figure III-9	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + (0% acétate de butyle + 100% acétate d'éthyle) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte.	38
Figure III-10	Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + (0% acétate de butyle + 100% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.	39
Figure III-11	Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique de l'acide formique dans la phase aqueuse.	40
Figure III-12	Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de l'acide formique (AF) dans la phase aqueuse.	41
Figure III-13	Corrélation d'Othmer-Tobias.	43
Figure III-14	Corrélation de Hand.	44

Liste des abréviations

cal	calcul
LLE	Liquid-Liquid Equilibrium
NRTL	Non Random Two Liquids
rmsd	Root Mean Square Deviation
UNIQUAC	Universal Quasi Chemical
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient

SOMMAIRE

Dédicace	I
Remerciement	II
Résumé.....	III
Liste des tableaux	IV
Liste des figures	VI
Liste des abréviations	VIII
Sommaire	IX
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
ETUDE Théorique	
I.1. EXTRACTION LIQUIDE_LIQUIDE	4
I.1.1. Présentation	4
I.1.2. Principe de l'extraction liquide-liquide	5
I.1.3. Les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide	5
I.1.3.1. Coefficient de distribution ou de partage	5
I.1.3.2. Sélectivité	6
I.1.3.3. Facteur de séparation.....	7
I.1.4. Différentes méthodes d'extraction au solvant	7
I.1.4.1. Extraction à courant parallèle ou Co-courant.....	7
I.1.4.2. Extraction à contre-courant	7
I.1.5. Critère de choix de solvant	8
I.1.5.1. Efficacité de solvant	8
I.1.5.2. Régénération du solvant	8
I.1.5.3. Propriétés physico-chimiques	8
I.1.5.4. Propriétés environnementales	9
I.1.5.5. Propriétés économiques	9
I.1.6. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide	9
I.1.7. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	10
I.1.7.1. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide	10
I.1.7.2. Les Inconvénients et les solutions	10

I.2. LES EQUILIBRES LIQUIDE_LIQUIDE.....	11
I.2.1. Introduction sur les équilibres liquide-liquide (LLE)	11
I.2.2. Équation des équilibres liquide-liquide	11
I.2.3. Diagrammes de phase ternaire et pseudo-ternaire	12
I.2.3.1. Règle des phases	12
I.2.3.2. Diagramme ternaire	13
I.2.3.3. Diagramme pseudo-ternaire	14
I.2.3.4. Type de diagrammes	14
I.2.4. Calcule des équilibres liquide- liquide	16
I.3. MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE_LIQUIDE	18
I.3.1. Les modèles de coefficient d'activité	18
I.3.1.1. Modèle WILSO	18
I.3.1.2. Modèle NRTL	18
I.3.1.3. Modèle UNIQUAC	18
I.3.1.4. Modèle UNIFAC	19
I.3.2. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL	19
CHAPITRE II	
Matériels et Méthodes	
II.1. Produits chimique utilisé	22
II.1.1. Les solvants utilisés.....	22
II.1.2. Soluté	23
II.2. Matériels et Appareillages utilisé	25
II .3. Processus expérimentaux	25
II.3.1. Détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaires	25
II.3.1.1. Construction de la courbe binodale	25
II.3.1.2. Construction des droites de conjugaison	26
CHAPITRE III	
Résultats et Discussion	
III.1. Résultats expérimentaux	29
III.1.1. Systèmes quaternaires	29
III.1.1.1. Système [eau + acide formique + (100% AB + 0% AE)]	29
III.1.1.2. Système [eau + acide formique + (25% AB + 75% AE)]	31
III.1.1.3. Système [eau + acide formique + (50% AB + 50% AE)]	33
III.1.1.4. Système [eau + acide formique + (75% AB + 25% AE)]	35
III.1.1.5. Système [eau + acide formique + (0% AB + 100% AE)].....	37

III.1.1.6. Evaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide.....	40
III.1.1.6.1. Coefficient de distribution.....	40
III.1.1.6.2. Facteur de séparation.....	40
III.1.1.7. Fiabilité des données d'équilibres.....	42
III.2. Résultats théoriques.....	45
III.2.1. Paramètres d'interaction du modèle NRTL pour les systèmes quaternaires	45
CONCLUSION GENERALE.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	48



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les acides carboxyliques, largement utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et chimiques, sont des produits chimiques importants.

La récupération de ces acides à partir des solutions aqueuses est généralement une question importante pour l'industrie, car elle influe directement sur le coût de production. Ainsi que l'existence des acides carboxyliques dans les eaux usées industriellement est un problème important de l'environnement. Plusieurs méthodes de séparation ont été employées pour récupérer les acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses et l'extraction liquide-liquide est l'un de ceux-ci.

Le procédé d'extraction liquide-liquide ou par solvant est basé sur la différence de solubilité entre les composés présents dans un mélange multi-composés, donc ce procédé un meilleur choix pour la séparation par rapport les autres procédés et son avantage réside dans sa simplicité, procédé non énergétique, sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés [1,2]. Par conséquent, des travaux de recherche sont constamment élaborés, touchant les aspects : expérimental et modélisation de l'équilibre entre les phases liquides.

L'objectif principal de ce travail consiste d'une part à l'étude de l'équilibre liquide-liquide des systèmes quaternaire (eau + acide formique + acétate d'éthyle + acétate de butyle) dans le but de comprendre l'effet de l'efficacité du solvant sur l'extraction liquide-liquide de l'acide formique, et d'autre part à la détermination des paramètres d'interaction du modèle thermodynamique NRTL.

Nous appliquerons le travail de ce mémoire dans l'ordre suivant des trois chapitres en brièvement :

- Le chapitre I : est une partie théorique qui sera consacrée sur la présentation de l'extraction et l'étude de l'équilibre liquide-liquide.
- Le chapitre II : est la partie expérimentale, présentera les matériels et les méthodes expérimentales utilisées pour l'étude des systèmes quaternaires.
- Le chapitre III : présentera les résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale, y compris une réponse au problème présenté dans l'introduction générale.

CHAPITRE I

ETUDE THEORIQUE

I.1.EXTRACTION LIQUIDE_LIQUIDE

I.1.1 Présentation :

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

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [3,4] :

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

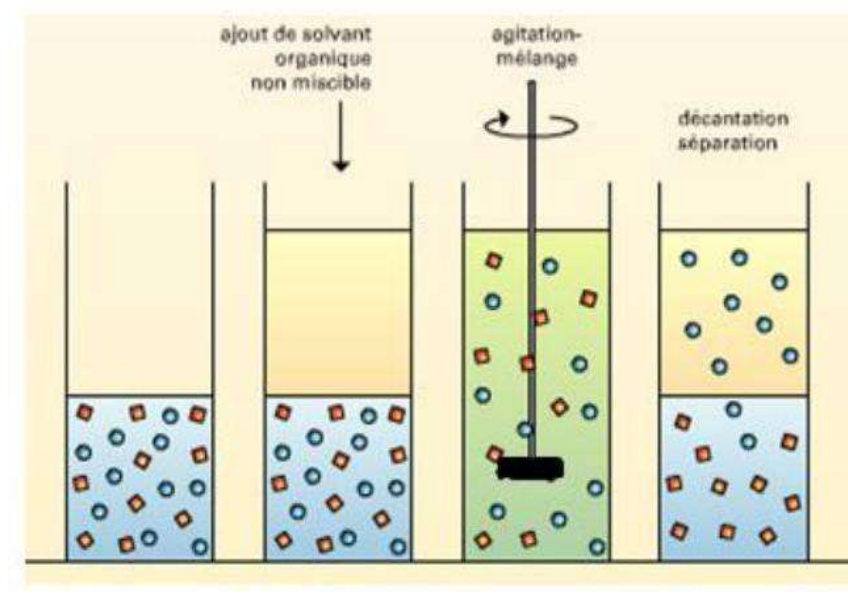


Figure I-1 : Présentation d'une extraction liquide-liquide.

I.1.2. Principe de l'extraction liquide-liquide

L'ELL il s'agit ici d'une des opérations les plus pratiquées dans un laboratoire de chimie organique. Elle consiste à transférer un composé d'une phase aqueuse à une phase organique ou inversement, en utilisant pour cela deux solvants (l'un aqueux et l'autre organique), non miscibles [5].

Généralement on met en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre solvant appelé solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés (Figure I-2). 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].

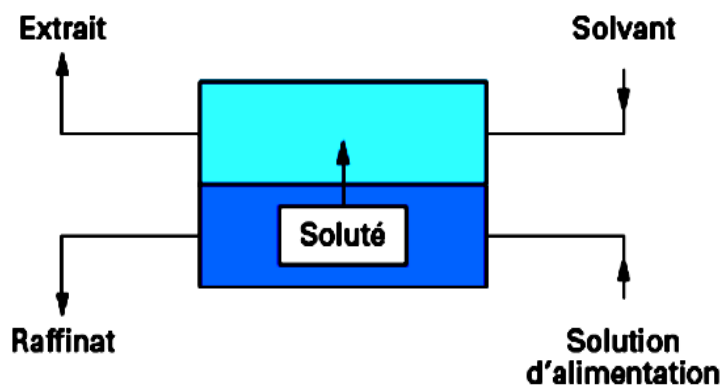


Figure I-2 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide (Etage théorique).

I.1.3. Les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide

I.1.3.1. Coefficient de distribution ou de partage :

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité du soluté dans le diluant et dans le solvant. Le partage d'un soluté entre la phase aqueuse et la phase organique est mesuré par le coefficient de partage ou de distribution qui se définit comme le ratio de la Concentration totale en soluté dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse à l'équilibre [7].

Le coefficient de distribution d_i ($i = 1$ pour l'eau et $i = 2$ pour l'acide carboxylique) est calculé par [8,9] :

$$d_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}} \dots\dots\dots (I.1)$$

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

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

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant [10].

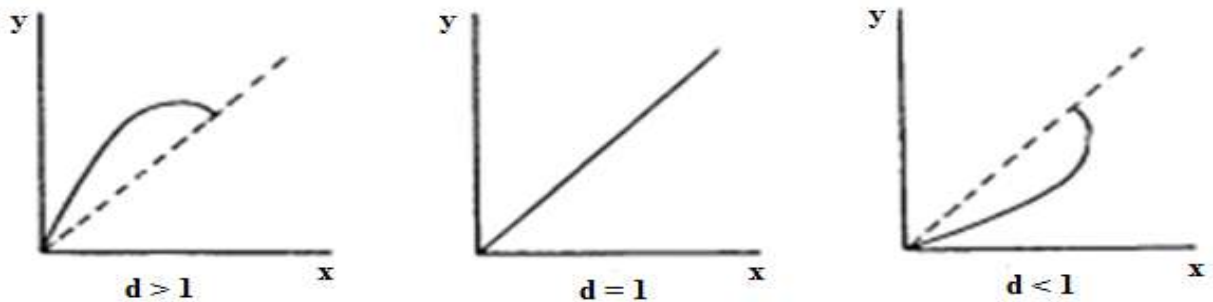


Figure I-3 : Courbes de partage ou de distribution.

I.1.3.2. Sélectivité :

Afin de connaître le comportement du solvant vis-à-vis du soluté A et du diluant B, on étudie la répartition relative de ces deux substances entre les deux phases en équilibre. On appelle sélectivité le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant [11].

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \dots\dots\dots(I.2)$$

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

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

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

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

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

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant [12].

I.1.3.3. Facteur de Séparation :

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

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

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

I.1.4. Différentes méthodes d'extraction au solvant

Il existe deux méthodes d'extraction au solvant :

I.1.4.1. Extraction à courant parallèle ou Co-courant :

Cette technique à son tour se divise en deux techniques ; extraction simple contacte (un étage) ou à contacte multiple (n étages) :

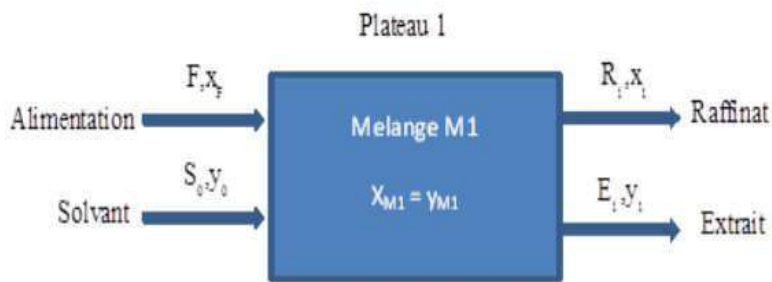


Figure I-4 : Schéma de l'extraction à étage unique.

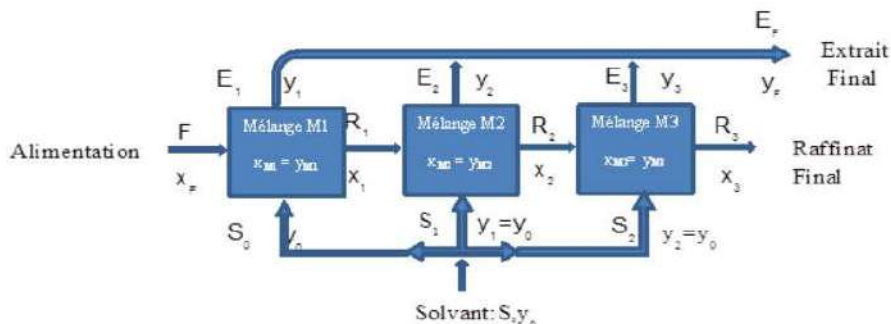


Figure I-5 : Schéma de l'extraction à 3 étages.

I.1.4.2 Extraction à contre-courant :

Selon le mode d'écoulement des liquides, deux types de contre-courant sont à considérer 1. Le contre-courant à contact discontinu qui correspond au fonctionnement d'une suite discontinue d'étages de contact 2. Le contre-courant à contact continu qui est obtenu dans les appareils de remplissage type colonne, les deux phases s'écoulent en restant toujours en contact [13,14].

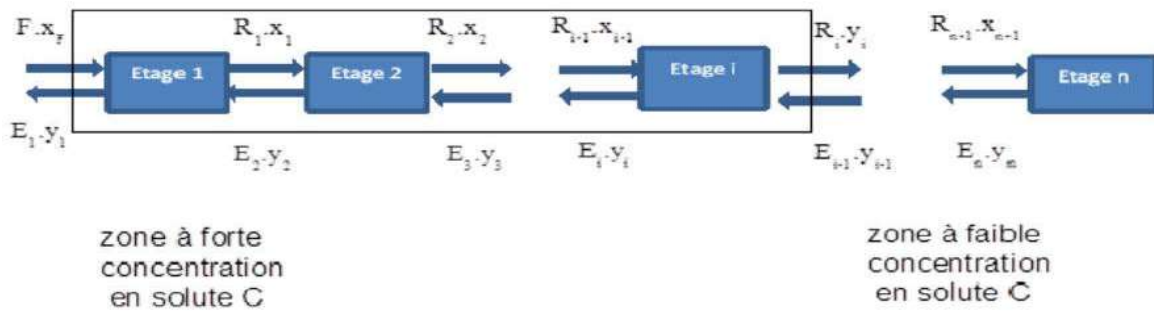


Figure I-6 : Schéma du principe de l'extraction continue à contre-courant.

I.1.5. Critères de choix de solvant

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

I.1.5.1. Efficacité de solvant :

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

I.1.5.2. Régénération du solvant :

La nécessaire régénération du solvant pour sa réutilisation est généralement obtenue par distillation. Dans ce cas il faut que l'un des constituants (le solvant ou le soluté dans l'extrait) soit beaucoup plus volatil de manière à réduire les coûts énergétiques de la séparation. Ainsi si le solvant est le constituant le plus volatil, il faut que sa chaleur latente de vaporisation soit faible [15].

I.1.5.3. Propriétés physico-chimiques :

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

tension inter faciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible. Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution [16].

I.1.5.4. Propriétés environnementales :

- Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation.
- La miscibilité solvant-diluant doit être la plus faible possible afin d'éviter les pertes en solvant et en diluant et la pollution qui s'en suit [17].
- Peu toxique, point éclair élevé.

I.1.5.5. Propriétés économiques :

- Les coûts de fonctionnement soient peu élevés, donc il doit être bon marché et disponible commercialement
- Le solvant ne doit pas être cher et son processus de récupération est implanté facilement afin de minimiser les coûts et les problèmes environnementaux [12].

I.1.6. Applications industrielles de l'extraction liquide _ liquide

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules [18]. Le tableau suivant résumé quelque application industrielle de l'extraction liquide-liquide.

Tableau I.1 : Application de l'extraction Liquide-Liquide [19].

Industrie	Applications
Pétrochimique	o Production d'aromatiques o Purification du pétrole o Alkylation
Chimique	o Synthèse de polymères, fibres, pesticides, herbicides.....
Alimentaire et Pharmaceutique	o Récupération des antibiotiques et vitamines o Purification des produits génétiques
Métallurgique	o Récupération et purification des métaux
Nucléaire	o Traitement des déchets
Environnementales	o Traitement des eaux polluées o Récupération et recyclage de sous-produits

I.1.7. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

I.1.7.1. Les avantages :

L'ELL présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- ❖ **Le coût** : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants.
- ❖ **La concentration des échantillons** : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. Si l'on part d'une prise d'essai de 1 ml, et que si l'extrait est repris par un volume final de 100 µl, le soluté est alors concentré d'un facteur 10.
- ❖ **La purification** : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes, permettant par exemple de limiter les effets de matrice (extinction ou facilitation d'ionisation) en chromatographie liquide, couplé, à un spectromètre de masse en tandem en mode électro-spray.
- ❖ **La possibilité de travailler** sur des matrices très variées (sang total laqué post mortem, viscères ou cheveux) qui ne sont pas toujours compatibles avec l'extraction en phase solide.
- ❖ **La possibilité d'extraire** une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications allant au-delà de nos laboratoires (industrie pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique . . .) [20].

I.1.7.2. Les inconvénients et les solutions :

- ❖ **La consommation de volumes** importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.
- ❖ **La toxicité des solvants** : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.
- ❖ **Difficultés d'extraire** les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation ou la SPE [20].

I.2. LES EQUILIBRES LIQUIDE_LIQUIDE

I.2.1. Introduction sur les équilibres liquide-liquide (LLE)

Les équilibres liquide-liquide sont sélectifs : dans un mélange ternaire qui se sépare en deux phases liquides, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaires que nous venons d'évoquer, et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité [21,22]. La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé [12]. Comme pour la distillation, des données fiables concernant l'équilibre sont indispensables pour la conception et le dimensionnement des colonnes d'extraction.

La détermination des caractéristiques de l'équilibre liquide-liquide est plus facile que celle de l'équilibre liquide-vapeur. Malgré cela la quantité des données existantes concernant l'équilibre liquide-liquide est faible par rapport à celle qui est disponible pour l'équilibre liquide-vapeur [23,24].

I.2.2. Équation des équilibres liquide-liquide

Comme tout équilibre, l'équilibre liquide-liquide entre une phase α et une phase β d'un composé i est exprimé par l'égalité des potentiels chimiques (ou des fugacités) dans chaque phase :

$$\begin{cases} \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \\ f_i^\alpha = f_i^\beta \end{cases} \dots\dots\dots (I.4)$$

Généralement l'approche choisie pour modéliser les équilibres liquide-liquide est l'approche d'excès (γ/γ). Cela permet de bien prendre en compte les interactions complexes dans les mélanges liquides (quoique certaines équations d'état plus récentes et complexes, comme PC-SAFT, puissent modéliser ces équilibres). Avec cette approche, à partir des fugacités et de l'équation, on obtient :

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \dots\dots\dots (I.5)$$

À noter qu'il est aussi possible d'utiliser les conditions d'équilibre vue en première année (pôle physique, cours de thermodynamique) : le minimum d'enthalpie libre G du mélange. Comme vu dans ce cours, ou encore au chapitre 1 du présent document, l'enthalpie libre totale d'un mélange avec une approche d'excès s'écrit :

$$(G = G^{id} + G^E) \sum_i N_i = G_{mi}^{ref} + RT \sum_i N_i \ln x_i + RT \sum_i N_i \ln \gamma_i \dots\dots\dots (I.6)$$

Si cette grandeur G peut être diminuée par la présence de deux phases, la démixtion est possible (voir exemple figure).

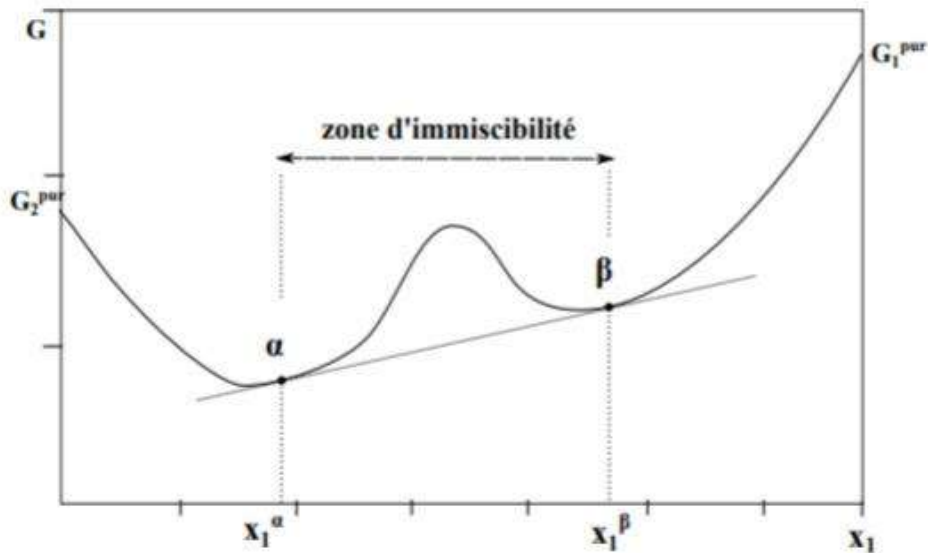


Figure I-7 : Illustration d'une démixtion liquide-liquide en mélange binaire avec l'enthalpie libre du mélange.

À noter encore que l'on peut arriver au même type d'équation par l'utilisation des potentiels chimiques. Cette approche est d'ailleurs la plus "juste" (avec la précédente) car faisant appel à une véritable grandeur thermodynamique, μ :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\alpha 0} + RT \ln (x_i^\alpha \gamma_i^\alpha) = \mu_i^{\beta 0} + RT \ln (x_i^\beta \gamma_i^\beta) = \mu_i^\beta \dots\dots\dots(I.7)$$

On retrouve donc l'équation, en prenant comme référence le corps pur ($\mu_i^{\alpha 0} = \mu_i^{\beta 0}$).

De la même manière que précédemment (section II.3.1), il est possible de rencontrer dans la littérature une expression des équilibres liquide-liquide par un coefficient de partage $k^{\alpha/\beta}$ entre les deux phases :

$$k_i^{\alpha/\beta} = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\beta} \dots\dots\dots(I.8)$$

Enfin, un équilibre liquide-liquide dépend de la composition initiale (2 concentrations), mais aussi de la température (dépendance des coefficients d'activité).

I.2.3. Diagrammes de phase ternaire et pseudo-ternaire

I.2.3.1. Règle des phases :

L'extraction liquide-liquide est régie comme d'autre phénomène par une loi très due à **W. GIBBS** et que l'on connaît sous le nom de règle des phases, cette règle est exprimée par la formule suivante :

$$\emptyset + v = Nc + 2 \leftrightarrow v = Nc + 2 - \emptyset$$

\emptyset : nombre de phases

v : Variance

N_c : Nombre de constituants

Pour un système ternaire avec deux phases la règle des phases donne

$$v = 3 + 2 - 2$$

Soit : $v = 3$

C'est-à-dire que le système est caractérisé par trois paramètres indépendants, ces paramètres sont : la température, la pression et la concentration des constituants du système. Dans le cas où la température et la pression sont constantes, le système sera caractérisé par une seule variable c'est la concentration de l'un de ses constituants.

I.2.3.2. Diagramme ternaire :

Les données d'équilibre liquide-liquide ternaire à température et pression fixes sont représentées le plus souvent en triangle équilatéral ou sur un diagramme de Janacek (coordonnées rectangulaires (Figure I-8), nous limiterons notre étude au diagramme triangulaire. Ces représentations sont généralement associées respectivement à un diagramme de distribution ou un diagramme de sélectivité [24]. L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions .

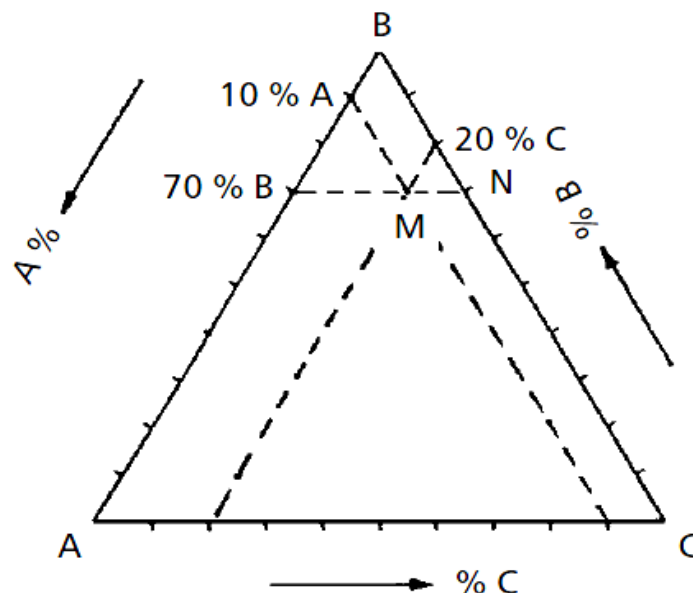


Figure I-8 : Système ternaire : diagramme triangulaire [25].

Les sommets du triangle représentent les 3 constituants. L'axe des températures étant perpendiculaire au plan du triangle, l'ensemble forme ainsi un prisme à section triangulaire dont les côtés représentent les binaires A-B, B-C et A-C. Le triangle représente donc une coupe isotherme du système. En faisant passer par M une parallèle à AC, le pourcentage de B est constant est égal à 70 % en tout point de MN. On peut faire de même pour A dont le pourcentage reste constant sur une parallèle à BC. Ainsi, le point M est à 10 % de A. Il s'ensuit que la composition de la phase représentée par le point M est : 70 % de B, 10 % de A et 20 % de C [26].

I.2.3.3. Diagramme pseudo-ternaire :

Dans les systèmes ternaires, l'un des composants peut être considéré comme un solvant, alors que dans les systèmes pseudo-ternaires en général un mélange de deux composants est considéré comme un solvant mixte [27].

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

I.2.3.4. Type de diagrammes :

À température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux [28]. On a les types de mélange suivants :

• Diagramme de type I :

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

Le point P ou point critique correspond à des compositions identiques des phases supérieure et inférieure, telles que tous les coefficients de partage deviennent égaux à 1, le système est alors très proche de l'état monophasique [29].

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/Acide propénoïque/Cyclohexanone, respectivement A/B/C [30].

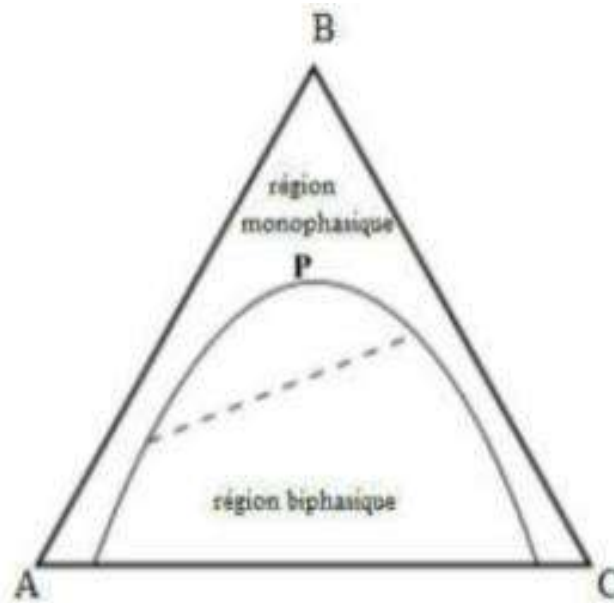


Figure I-9 : diagramme ternaire de type I.

• Diagramme de type II :

Dans ce cas, deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité et la courbe binodale comporte deux parties. Un exemple possible de ce type de systèmes est :

Eau/2-butanol/1-heptanol, respectivement A/B/C [31].

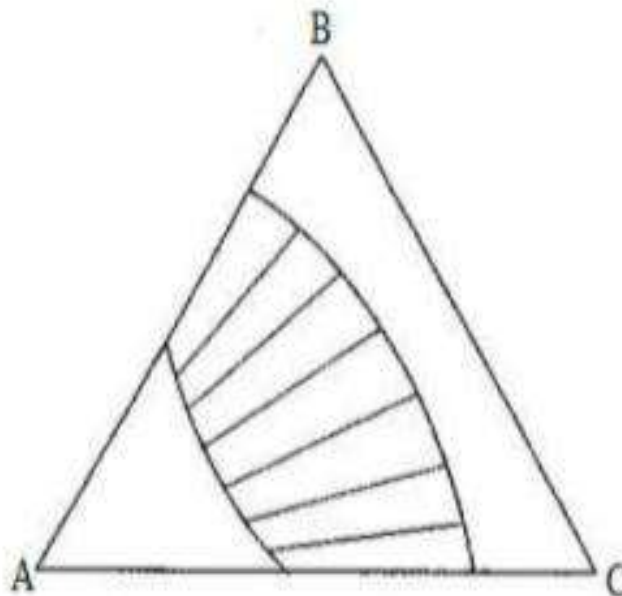


Figure I-10 : diagramme ternaire de type II.

• Diagramme de type 0 :

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

La figure ci-dessous présente ce type de diagramme :

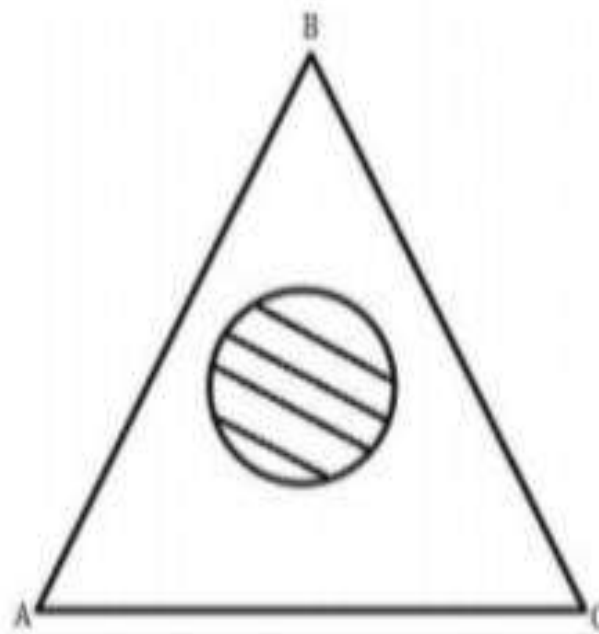


Figure I-11 : diagramme ternaire de type 0.

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions, le système est inutilisable en extraction liquide-liquide. Le cas le plus fréquent, le diagramme de type I.

I.2.4. Calcule des équilibres liquide- liquide

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

$$x_i^E \cdot y_i^{L,E} = x_i^R \cdot y_i^{L,R} \dots\dots\dots(I.9)$$

Est ainsi possible de relier le « pouvoir solvant », le « coefficient de partage » et la « sélectivité » aux coefficients d'activité. « Pouvoir solvant », on entendra la solubilité d'un composé représentatif d'une famille donnée dans les solvants étudiés, par exemple de l'hexane

dans les solvants polaires. La relation suivante qui précède, et désignant par l'indice 1 l'hexane, par l'exposant R la phase riche en hexane, et par l'exposant E celle riche en solvant, on voit que la solubilité de l'hexane s'exprime par la relation :

$$x_1^E = \frac{x_1^R \cdot y_1^{L,R}}{y_1^{L,E}} \dots\dots\dots(I.10)$$

Si, en outre, les solubilités réciproques de l'hexane et du solvant sont faibles, alors l'activité de l'hexane (égale au produit $x_1^R \cdot y_1^{L,R}$) dans la phase riche en hexane est très voisine de 1, (ainsi que l'activité du solvant dans la phase riche en solvant) et on peut écrire :

$$x_1^E \approx \frac{1}{y_1^{L,E}} \dots\dots\dots(I.11)$$

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

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

$$\frac{x_i^E}{x_i^R} = \frac{y_i^{L,R}}{y_i^{L,E}} \dots\dots\dots(I.12)$$

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

$$y_i^{L,E} \alpha_{ij} = \frac{x_i^E/x_j^E}{x_j^E/x_j^R} = \frac{x_i^E/x_j^E}{x_i^R/x_j^R} = \frac{y_j^{L,E}/y_i^{L,E}}{y_j^{L,R}/y_i^{L,R}} \dots\dots\dots(I.13)$$

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

$$\alpha_{ij} = \frac{y_j^{L,E}}{y_i^{L,E}} \dots\dots\dots(I.14)$$

Ce n'est cependant qu'une approximation commode, dans le cas de la séparation aromatiques/paraffines par exemple, les mélanges d'hydrocarbures sont loin d'être idéaux ; elle permet cependant, à l'aide des coefficients d'activité à dilution infinie d'une paraffine et d'une aromatique dans des solvants polaires, d'établir une échelle de sélectivité qui peut guider dans le choix des solvants [32].

I.3. MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

I.3.1. Les modèles de coefficient d'activité

I.3.1.1. Modèle de Wilson :

Ce modèle tient compte des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Ces fractions sont liées aux ségrégations locales de molécules provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. L'équation de Wilson utilisant seulement deux paramètres ajustables a été appliquée par Orye [33] pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité de s'adapter aux systèmes fortement non-idéaux.

Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Cependant comme indiqué par Scatchard [34], l'adaptation de l'équation proposée aux mélanges partiellement miscibles requiert l'introduction d'un paramètre supplémentaire. Prausnitz et al [35] indiquèrent des méthodes permettant de calculer les paramètres ajustables d'après les données expérimentales.

I.3.1.2. Modèle NRTL

Le modèle NRTL proposé par Renon [36,37] assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Il tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent d'une façon non aléatoire. En fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales. Le modèle NRTL donne une meilleure corrélation pour tous les types de mélange comme il peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants.

Ce modèle est également fondé sur le concept de composition locale [38], mais présente l'avantage sur le modèle de Wilson de pouvoir représenter des équilibres liquide-liquide. Par contre, il nécessite trois paramètres par système binaire.

I.3.1.3. Modèle UNIQUAC

Abrams et Prausnitz [39] ont dérivé à partir de la mécanique statistique, une nouvelle expression pour l'énergie libre d'excès pour les mélanges de molécules qui diffèrent largement dans la taille et la forme. Le modèle UNIQUAC proposé par Prausnitz considère le système comme étant un ensemble de molécules et comme dans les modèles de Wilson et NRTL, des concentrations locales sont employées. Ce modèle se compose de deux termes :

Un terme combinatoire qui prend en considération la différence de la taille et de la forme des molécules, et un deuxième terme résiduel qui tient en compte des interactions entre molécules. Abrams et Prausnitz ont constaté que pour les systèmes liquide-vapeur, le modèle UNIQUAC est plus précis que le modèle de Wilson. Leur modèle et avec seulement deux paramètres ajustables par binaire donne une bonne représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour une variété de mélanges liquides binaires et multi composants de non-électrolytes tels que : les hydrocarbures, les cétones, les esters, les amines, les alcools, les nitriles, ...etc.

1.3.1.4. Modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC proposé par Fredenslund [40] est une extension de la théorie UNIQUAC des mélanges liquides. L'idée fondamentale du développement de cette théorie est que tandis qu'il y a des milliers de composés chimiques d'intérêt pour la technologie chimique, le nombre des groupes fonctionnels qui constituent ces composés est beaucoup plus petit. Par conséquent, si on suppose que la propriété physique d'un fluide est la somme des contributions apportées par les groupes fonctionnels de la molécule, on obtient une technique possible pour corréliser les propriétés d'un très grand nombre de fluides en termes d'un nombre beaucoup plus restreint de paramètres qui caractérisent la contribution des différents groupes. Le modèle UNIFAC résultant contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels.

Ce modèle peut prédire un grand nombre de mélanges binaires et multi-composants avec une bonne précision. Cela a été démontré pour les mélanges contenant l'eau, les hydrocarbures, les alcools, les chlorures, les nitriles, les cétones, les amines et autres fluides organiques avec un intervalle de température allant de 275°K à 400°K.

1.3.2. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL :

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

$$f = \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{N_c} w_{ijk} \left(x_{ki}^{cal} - x_{ki}^{exp} \right)^2 \dots\dots\dots (I.15)$$

Où w_{ijk} est le facteur de poids du composant i de la phase j pour la droite d'équilibre k^{eme} , et x^{cal} et x^{exp} dénote les compositions calculées et expérimentales, respectivement. Cette fonction est forcée à une valeur minimale en faisant varier les paramètres d'interaction pour finalement

adapter les compositions des droites d'équilibre calculées aux valeurs expérimentales. La qualité de l'ajustement, entre les résultats obtenus expérimentalement et celles calculés par le modèle NRTL, a été mesurée par la déviation moyenne ou déviation de l'erreur quadratique moyenne (root mean square déviation (rmsd)) qui est exprimé comme suit :

$$rmsd = \sqrt{\frac{f}{N_p N_b N_c}} \dots\dots\dots (I.16)$$

Où N_p , N_b et N_c sont le nombre de : phases, conoïdales et constituants respectivement. Les paramètres d'interaction binaire et les valeurs de rmsd obtenus pour le modèle NRTL sont donnés dans le chapitre III.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, les matériels ainsi que les techniques expérimentales à une température constante 25°C et une pression atmosphérique, toutes les expériences sont réalisées au niveau de laboratoire de chimie.

La détermination des données des équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaires (eau + acide formique + acétate butyle + acétate d'éthyle) (en détaillé dans le chapitre III). A été réalisée la construction de la courbe binodale et les droites de conjugaisons.

II.1. Produits chimiques utilisés

II.1.1. Les solvants utilisés

A) Solvant 01 :

- Acétate de butyle

L'acétate de butyle ou Acon Bu est un solvant couramment utilisé dans l'industrie chimique pour fabriquer des laques et autres produits similaires. Acétate de butyle, aussi connu sous le nom éthanoate de butyle, est un liquide transparent, incolore et volatil d'odeur fruité.

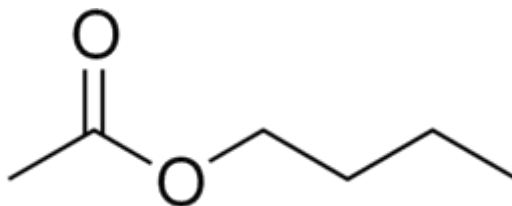


Figure II-1 : Structure de l'acétate de butyle.

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques de l'acétate de butyle [41].

Caractéristique	Valeurs
Formule semi développée	C ₆ H ₁₂ O ₂
Etat Physique	Liquide
Masse molaire (g/mol)	116.15
Densité (g/cm ³)	0.88
Solubilité	10
Point de fusion	-73.5C°
Point d'ébullition	125.85C°
Indice de réfraction à 20 C°	1.3941

B) Solvant 02 :

- Acétate d'éthyle

L'acétate d'éthyle, aussi appelé éthanoate d'éthyle, est un liquide organique, à l'odeur caractéristique fruitée. C'est un ester utilisé principalement comme solvant. On le trouve, à l'état naturel, en faibles quantités dans le rhum et dans les raisins endommagés par la grêle. Acétate d'éthyle est un liquide incolore volatile à odeur fruité que l'on peut trouver à l'état naturel dans le rhum ou le raisin.



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

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de l'acétate d'éthyle [42].

Caractéristique	Valeurs
Formule semi développée	C ₄ H ₈ O ₂
Etat Physique	Liquide
Masse molaire (g/mol)	88.11
Densité (g/cm ³)	0.9003
Solubilité	87
Point de fusion	-83.6C°
Point d'ébullition	77.1C°
Indice de réfraction à 20 C°	1.3723

II.1.2. Soluté

- Acide formique :

Acide formique encore appelé acide méthanoïque est un composé chimique de formule HCOOH. Il est le plus simple des acides carboxyliques. Dans la nature, l'acide formique se trouve dans le dard et les piqûres de plusieurs insectes de l'ordre des hyménoptères, comme les abeilles et les fourmis, mais aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes de la famille des urticacées [43].

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

C'est un liquide incolore peu toxique en faibles quantités. Il est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques polaires.

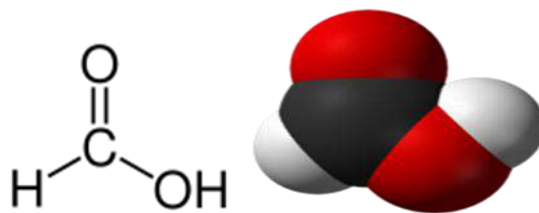


Figure II-3 : Structure moléculaire d'Acide formique.

• **Utilisation :**

- ❖ L'acide formique est principalement utilisé comme agent conservateur et antibactérien dans l'alimentation humaine et animale. Dans l'industrie de la volaille il est parfois ajouté à la nourriture pour tuer la bactérie Salmonella.
- ❖ Il est également utilisé comme solvant pour enlever les peintures et la rouille des surfaces métalliques. Dans les brasseries et les établissements vinicoles, il sert à désinfecter les tonneaux de bois. Appliqué en tant qu'auxiliaire dans l'industrie pharmaceutique il permet d'ajuster les valeurs du pH. Dans le nettoyage il agit en tant que solvant et désinfectant.
- ❖ Les sels d'acide formique, les formates, servent d'agents de dégivrage de première qualité et d'auxiliaires valables dans la production de pétrole.
- ❖ Il sert aussi pour la production du caoutchouc naturel coagulé utilisé pour la fabrication des pneus.

A/ Propriétés physiques :

Le tableau II.3 : Rassemble certaines caractéristiques des solvants utilisés

Caractéristique	Acide formique
Formule semi développée	HCOOH
Etat Physique	Liquide
Masse molaire (g/mol)	46.03
Densité (g/cm ³)	1.22
Solubilité	1000 g.l ⁻¹
Point de fusion	8.4 C°
Point d'ébullition	100.7 C°
Indice de réfraction à 20 C°	1.3714

B/ Propriétés chimiques :

L'acide formique est un acide organique moyennement fort, peu stable dans les conditions normales d'utilisation, sa décomposition peut intervenir dès la température ordinaire. L'acide formique concentré se décompose lentement au stockage pour donner de l'eau et du gaz carbonique, pouvant entraîner par surpression l'explosion du conteneur.

La décomposition thermique de l'acide formique libère du monoxyde de carbone et à plus haute température du dioxyde de carbone et de l'hydrogène.

L'acide formique est un agent de réduction puissant qui peut réagir violemment avec les produits oxydants. Il attaque la plupart des métaux ainsi que de nombreux plastiques

II.2. Matériels et Appareillages utilisé**A/ Matériels :**

- ✓ Balance électrique
- ✓ Agitateur
- ✓ Burette de 50 ml
- ✓ Réfractomètre
- ✓ Ampoule à décanté de 100 ml
- ✓ Bécher (50ml), pipette, Tube support, barre magnétique.
- ✓ Seringue

B/Appareillage :

Les fractions de chaque phase sont déterminées à l'aide d'un réfractomètre analogique couplé avec une apparence qui maintenue à la température de fonctionnement. Les mélanges sont agités à l'aide d'un agitateur magnétique. Toutes les pesées sont faites à l'aide d'une balance électrique avec une précision constante.

II .3. Processus expérimentaux**II.3.1. Détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaires****II.3.1.1. Construction de la courbe binodale**

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

En différents mélanges binaires de deux composants miscibles (soluté + diluant) (1) ou (soluté + solvant mixte) (2), sont préparés et pesés et on note ces poids (m_i). Dans ce cas deux solvants appelé le solvant mixte contient des proportions différentes d'AE et AB tel que : (0% AE+100% AB), (25% AE+75% AB), (50% AE+50% AB), (75% AE+25% AB) et (100% AE+0% AB). Le troisième constituant soit le solvant mixte (1) ou le diluant (2), est ajouté goutte à goutte au mélange binaire à l'aide d'une burette. Ce mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à l'apparition d'un trouble, et on pèse les nouveaux mélanges, on note ces poids (m_T). Toutes les pesées sont faites à l'aide d'une balance analytique, avec une précision de $\pm 0,0001$ g).

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

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

Où

x_i : La fraction massique du constituant (i).

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

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

II.3.1.2. Construction des droites de conjugaison

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges quaternaires de (eau + acide formique + solvant mixte) de masse égale 10g mais avec des concentrations différentes. Le mélange a été agité avec un agitateur magnétique pendant 3 h et après repos pendant 24 heures à 25 C° et à la pression atmosphérique, le système est à l'équilibre. Des échantillons ont été prélevés avec une seringue de la phase supérieure (phase riche en solvant) et la phase inférieure (phase riche en eau). Ensuite, nous avons procédé à la mesure des indices de réfraction de ces échantillons. Les différentes étapes précédentes sont rassemblées dans la (Figure II-4) :

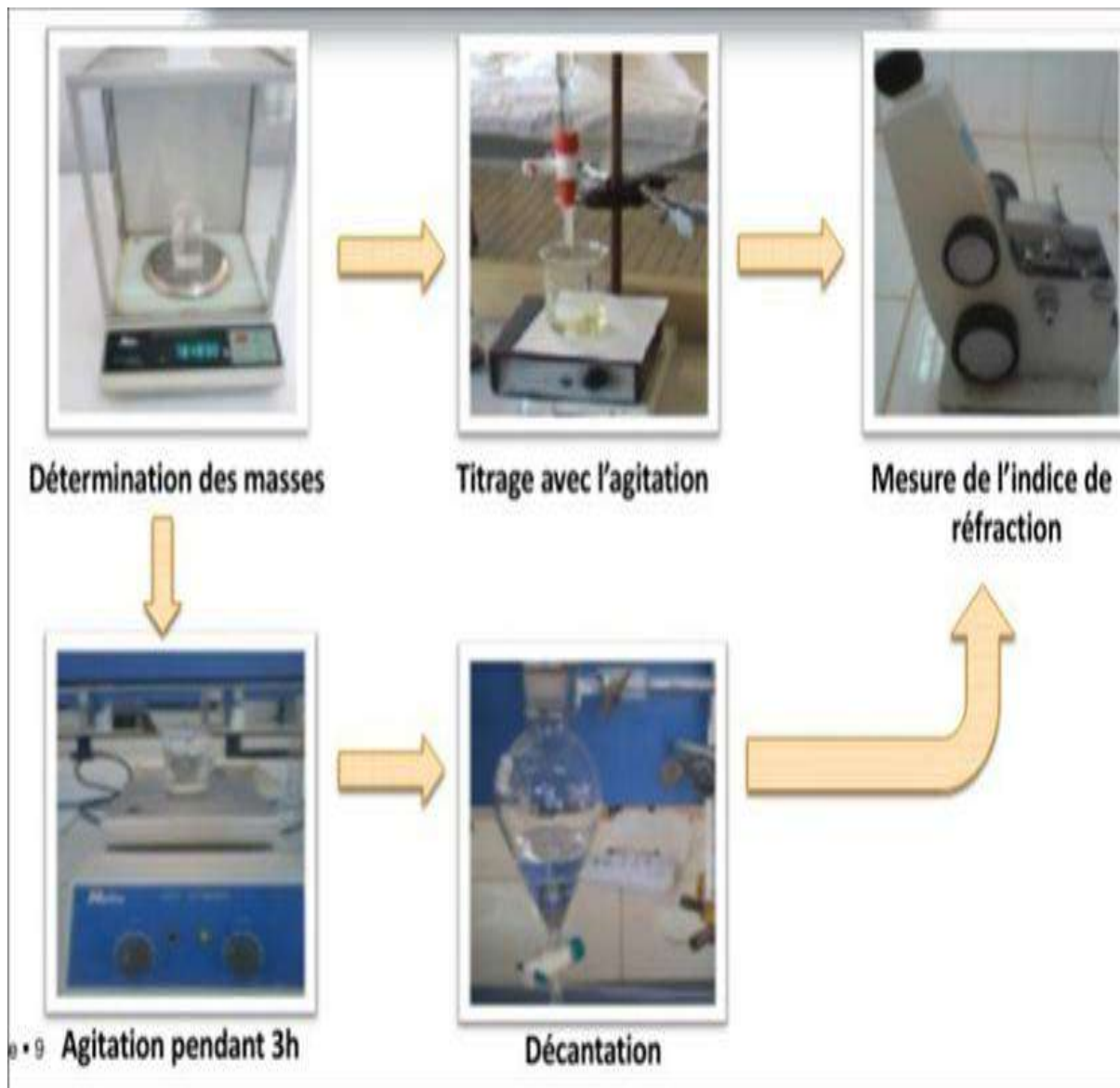


Figure II-4 : Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide des systèmes quaternaires considérés à $T=298$ K. Ensuite, nous présenterons les paramètres d'interactions de tous les systèmes obtenus par l'application du modèle thermodynamique NRTL.

III.1.1. Systèmes quaternaires

Les résultats expérimentaux exprimés en fraction massiques concernant les équilibres liquide-liquide obtenus à 298 K pour les systèmes quaternaires sont présentés dans les sections suivantes.

III.1.1.1. Système [eau + acide formique + (100% acétate de butyle + 0% acétate d'éthyle)]

Les données expérimentales de la courbe binodale et des droites de conjugaison sont indiqués dans les Tableaux III-1 et III-2 respectivement. Les mêmes résultats obtenus ont été tracés dans un diagramme triangulaire qui a été représenté sur la (Figure III-2).

A. Courbe d'étalonnage

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

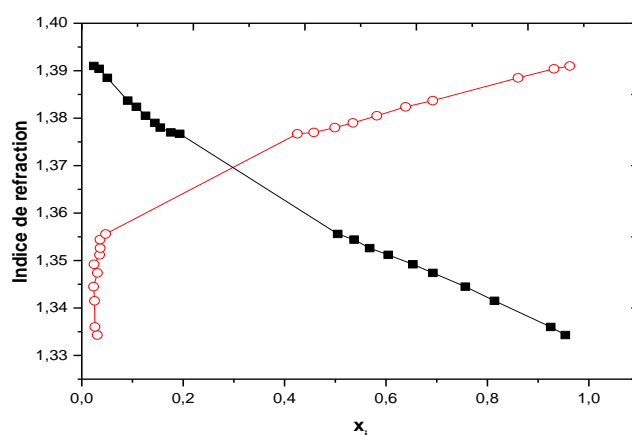


Figure III-1 : Courbe d'étalonnage du système {eau (1) + acide formique (2) + (100% acétate de butyle + 0% acétate d'éthyle) (3)}, -■- eau, -○- acétate de butyle.

B. Courbe binodale

Le tableau III.1 ci-dessous représente les résultats expérimentaux qui tracent la courbe binodale de ce système.

Tableau III.1 : Les données de la courbe binodale du système {eau (1) +acide formique (2) + (100% acétate de butyle + 0% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.

X eau	X acide formique	X solvant
0,9537	0,0155	0,0308
0,9248	0,0493	0,0259
0,8141	0,1608	0,0251
0,7564	0,2204	0,0232
0,6924	0,2767	0,0309
0,6530	0,3228	0,0242
0,6045	0,3603	0,0352
0,5679	0,3956	0,0365
0,5372	0,4269	0,0359
0,5047	0,4483	0,0470
0,1931	0,3819	0,4250
0,1757	0,3666	0,4577
0,1548	0,3461	0,4991
0,1442	0,3210	0,5348
0,1259	0,2923	0,5818
0,1078	0,2534	0,6388
0,0906	0,2171	0,6923
0,0505	0,0891	0,8604
0,0343	0,0344	0,9313
0,0237	0,0139	0,9624

C. Droites d'équilibres

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide en fraction massique de ce système à T= 298 K sont regroupés dans le tableau III.2 au-dessous.

Tableau III.2 : Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide formique (2) + (100% acétate de butyle + 0% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.

Phase Organique (Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
0,9412	0,0291	0,0297	0,0237	0,0139	0,9624
0,8437	0,1311	0,0252	0,0425	0,0629	0,8946
0,7852	0,1906	0,0242	0,0473	0,0781	0,8746
0,6959	0,2749	0,0292	0,0547	0,1019	0,8434
0,6217	0,3472	0,0311	0,0654	0,1371	0,7975
0,561	0,4038	0,0352	0,078	0,1771	0,7449

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

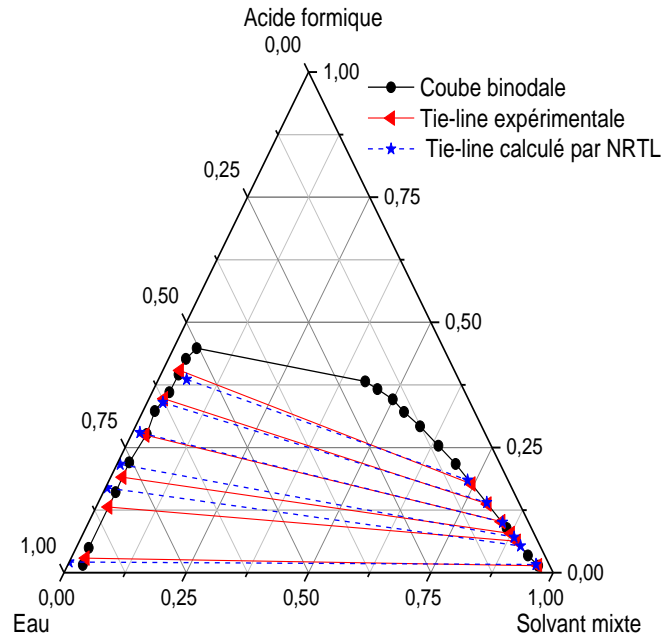


Figure III-2 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système { eau (1) +acide formique (2) + (100% acétate de butyle + 0% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.

III.1.1.2. Système [eau + acide formique + (25% acétate de butyle + 75% acétate d'éthyle)]

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

A. Courbe d'étalonnage

La (Figure III-3) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et solvant mixte.

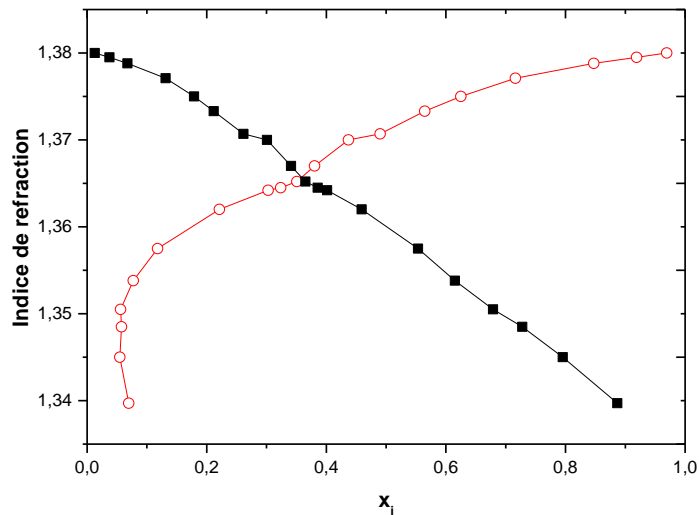


Figure III-3 : Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique+ (25% acétate de butyle + 75% acétate d'éthyle)}, -■- eau, -○- solvant mixte.

B. Courbe binodale

Le tableau III.3 ci-dessous représente les résultats expérimentaux qui tracent la courbe binodale de ce système.

Tableau III.3 : Les données de la courbe binodale du système {eau (1) +acide formique (2) + (25% acétate de butyle + 75% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.

X_{eau}	$X_{\text{acide formique}}$	X_{solvant}
0,9132	0,0109	0,0759
0,8867	0,0437	0,0696
0,7955	0,1498	0,0547
0,7277	0,2148	0,0575
0,6789	0,2651	0,056
0,615	0,3079	0,0771
0,5534	0,3288	0,1178
0,4592	0,3196	0,2212
0,4013	0,296	0,3027
0,3856	0,2907	0,3237
0,3651	0,2841	0,3508
0,341	0,2787	0,3803
0,3008	0,2621	0,4371
0,2614	0,2485	0,4901
0,2117	0,2236	0,5647
0,1789	0,1961	0,625
0,1313	0,1525	0,7162
0,0675	0,0851	0,8474
0,0374	0,0438	0,9188
0,0127	0,0181	0,9692

C. Droites d'équilibres

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide en fraction massique de ce système à $T=298\text{ K}$ sont regroupés dans le tableau III.4 au-dessous.

Tableau III.4 : Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (25% acétate de butyle + 75% acétate d'éthyle) (3)} à $T=298\text{ K}$.

Phase Organique(Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
0,8743	0,0565	0,0692	0,0127	0,0181	0,9692
0,7947	0,1501	0,0552	0,0586	0,0729	0,8685
0,7411	0,2021	0,0568	0,0787	0,0968	0,8245
0,6401	0,2912	0,0687	0,1562	0,1752	0,6686
0,5154	0,3252	0,1594	0,2366	0,2359	0,5275

Ces résultats expérimentaux sont représentés dans la figure suivante :

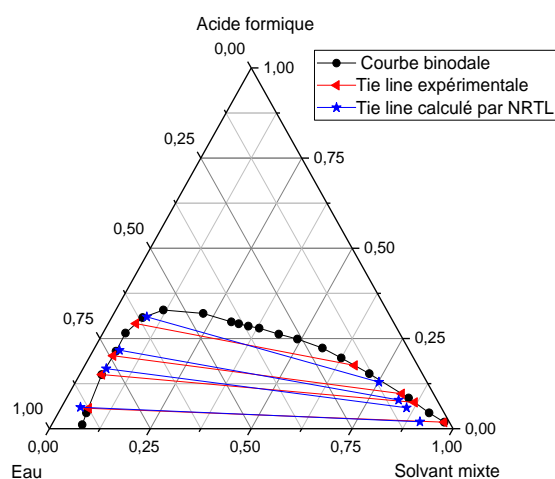


Figure III-4 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + (25% acétate de butyle + 75% acétate d'éthyle) (3)} à $T=298\text{ K}$.

III.1.1.3. Système [eau + acide formique +(50% acétate de butyle + 50% acétate d'éthyle)]

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

A. Courbe d'étalonnage

La (Figure III-5) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et de solvant mixte.

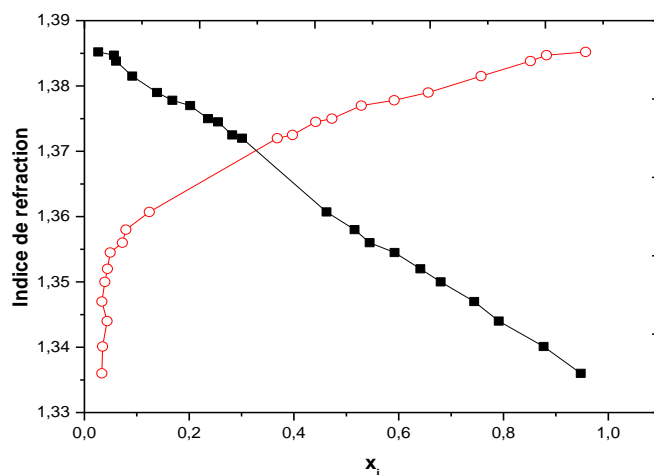


Figure III-5 : Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + (50% acétate de butyle + 50% acétate d'éthyle) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte.

B. Courbe binodale

Le tableau III.5 ci-dessous représente les résultats expérimentaux qui tracent la courbe binodale de ce système.

Tableau III.5 : Données expérimentales de la courbe binodale du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (50% acétate de butyle + 50% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K

X_{eau}	$X_{\text{acide formique}}$	X_{solvant}
0,9476	0,0192	0,0332
0,8766	0,0886	0,0348
0,7442	0,2224	0,0334
0,6802	0,2809	0,0389
0,6414	0,3146	0,044
0,5922	0,3586	0,0492
0,5446	0,3828	0,0726
0,5158	0,4051	0,0791
0,4622	0,4139	0,1239
0,301	0,3307	0,3683
0,2821	0,3207	0,3972
0,2549	0,3035	0,4416
0,2359	0,2916	0,4725
0,202	0,2694	0,5286
0,1679	0,2407	0,5914
0,1387	0,205	0,6563
0,0914	0,1513	0,7573
0,0605	0,088	0,8515
0,0563	0,0617	0,8820
0,0263	0,0168	0,9569

C. Droites d'équilibres

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide en fraction massique de ce système à $T = 298 \text{ K}$ sont regroupés dans le tableau III.6 au-dessous.

Tableau III.6 : Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (50% AB + 50% AE) (3)} à $T = 298 \text{ K}$.

Phase Organique(Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
0,9215	0,0447	0,0338	0,0263	0,0168	0,9569
0,8237	0,1362	0,0401	0,0563	0,0617	0,882
0,7512	0,2136	0,0352	0,0648	0,0964	0,8388
0,6414	0,3146	0,044	0,0856	0,1368	0,7776
0,5446	0,3828	0,0726	0,1187	0,1827	0,6986
0,4998	0,4076	0,0926	0,1799	0,2513	0,5688

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

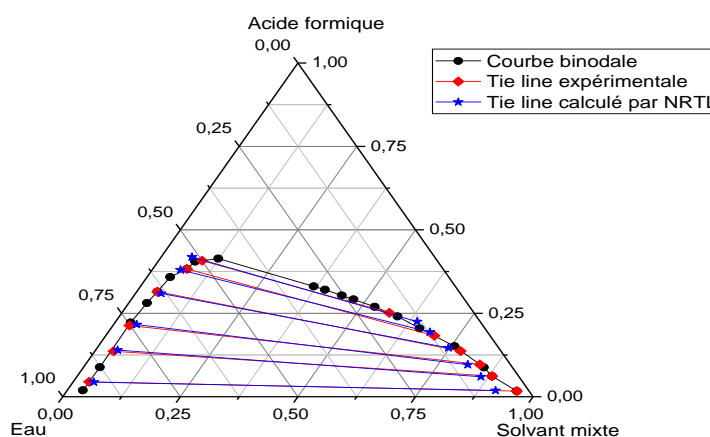


Figure III-6 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + (50% acétate de butyle + 50% acétate d'éthyle) (3)} à $T = 298 \text{ K}$.

III.1.1.4. Système [eau + acide formique + (75% acétate de butyle + 25% acétate d'éthyle)]

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

A. Courbe d'étalonnage

La Figure III-7 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et de solvant mixte.

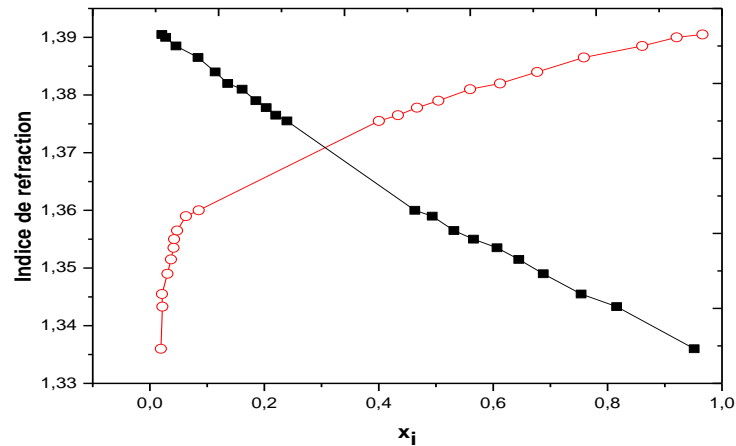


Figure III-7 : Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + (75% acétate de butyle + 25% acétate d'éthyle) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte.

B. Courbe binodale

Le tableau III.7 ci-dessous représente les résultats expérimentaux qui tracent la courbe binodale de ce système.

Tableau III.7 : Données expérimentales de la courbe binodale du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (75% acétate de butyle + 25% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.

X_{eau}	$X_{\text{acide formique}}$	X_{solvant}
0,9659	0,0133	0,0208
0,9207	0,0519	0,0274
0,8606	0,0939	0,0455
0,7586	0,1573	0,0841
0,677	0,2089	0,1141
0,6119	0,2521	0,136
0,5596	0,2792	0,1612
0,5042	0,3105	0,1853
0,4669	0,3299	0,2032
0,4336	0,3464	0,2200
0,4004	0,3602	0,2394
0,0853	0,4515	0,4632
0,0629	0,4435	0,4936
0,0476	0,4211	0,5313
0,0423	0,3922	0,5655
0,0412	0,3521	0,6067
0,0368	0,3184	0,6448
0,0307	0,2817	0,6876
0,0211	0,2252	0,7537
0,0219	0,1622	0,8159
0,0192	0,0293	0,9515
0,0253	0,0083	0,9664

C. Droites d'équilibres

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide en fraction massique de ce système à T= 298 K sont regroupés dans le tableau III.8 au-dessous.

Tableau III.8 : Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (75% AB + 25% AE) (3)} à T= 298 K.

Phase Organique(Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
0,9659	0,0133	0,0208	0,0197	0,0476	0,9327
0,9012	0,0656	0,0332	0,0218	0,1571	0,8211
0,881	0,0794	0,0396	0,0211	0,2252	0,7537
0,7837	0,1417	0,0746	0,0342	0,304	0,6618
0,742	0,1684	0,0896	0,0408	0,372	0,5872
0,6935	0,1984	0,1081	0,0476	0,4211	0,5313

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

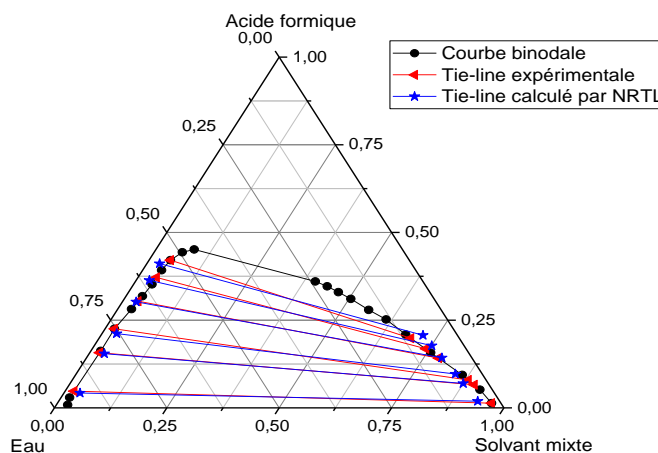


Figure III-8 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + (75% acétate de butyle + 25% acétate d'éthyle) (3)} à T= 298 K.

III.1.1.5. Système [eau + acide formique + (0% acétate de butyle + 100% acétate d'éthyle)]

A. Courbe d'étalonnage

La (Figure III-9) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et de solvant mixte.

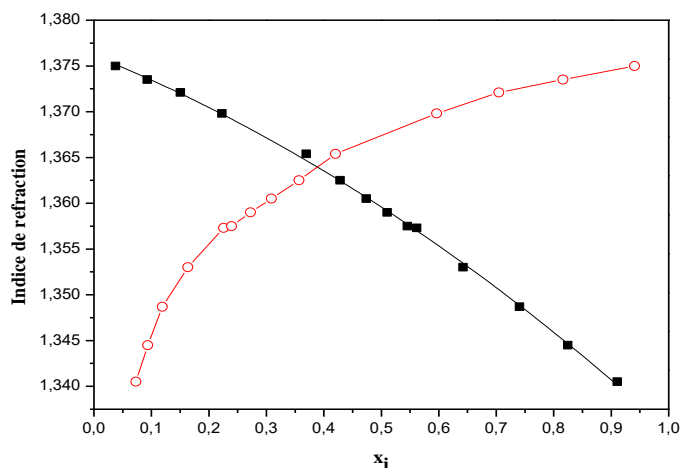


Figure III-9 : Courbe d'étalonnage du système {eau (1) + acide formique (2) + (0% acétate de butyle + 100% acétate d'éthyle) (3)}, -■- eau, -○- solvant mixte.

B. Courbe binodale

Le tableau III.9 ci-dessous représente les résultats expérimentaux qui tracent la courbe binodale de ce système.

Tableau III.9 : Données expérimentales de la courbe binodale du système quaternaire {eau (1) + acide formique (2) + (0% acétate de butyle + 100% acétate d'éthyle) (3)} à $T = 298 \text{ K}$.

X_{eau}	$X_{\text{acide formique}}$	X_{solvant}
0.9107	0.0163	0.0730
0.8243	0.0822	0.0935
0.7406	0.1404	0.119
0.6423	0.1942	0.1635
0.5580	0.2127	0.2293
0.5452	0.2152	0.2396
0.5103	0.2174	0.2723
0.4737	0.2174	0.3089
0.4283	0.2149	0.3568
0.3693	0.2101	0.4206
0.2229	0.1806	0.5965
0.1504	0.1451	0.7045
0.0926	0.0913	0.8161
0.0378	0.0215	0.9407

C. Droites d'équilibres

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide en fraction massique de ce système à $T= 298 \text{ K}$ sont regroupés dans le tableau III.10 au-dessous.

Tableau III.10 : Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système quaternaire {eau (1) +acide formique (2) + (0% acétate de butyle + 100% acétate d'éthyle) (3)} à $T=298 \text{ K}$.

Phase Organique (Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
0,0378	0,0215	0,9407	0,8888	0,0329	0,0783
0,0504	0,0385	0,9111	0,8477	0,0642	0,0881
0,0625	0,0532	0,8843	0,7942	0,01032	0,1026
0,0875	0,0844	0,8281	0,7205	0,1516	0,1279

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

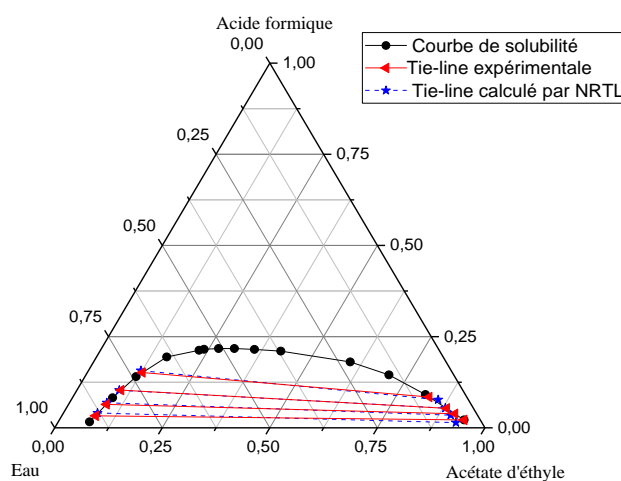


Figure III-10 : Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + (0% acétate de butyle + 100% acétate d'éthyle) (3)} à $T= 298 \text{ K}$.

Les diagrammes d'équilibre liquide-liquide observés dans les (Figures III-2, III-4 et III-6, III-8, III-10) sont de type I [44], avec l'un des mélanges binaires qui présente une lacune de miscibilité. D'après l'allure ou la forme des droites d'équilibres on peut dire que la solubilité de l'acide formique dans l'eau est plus élevée que dans le solvant mixte.

III.1.1.6. Evaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide

III.1.1.6.1. Coefficient de distribution

La (Figure III-11) représente la courbe de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique de l'acide formique dans la phase aqueuse pour les cinq systèmes quaternaires étudiés. Les valeurs de coefficient de distribution (d_1 et d_2) sont présentées dans le Tableau III.11.

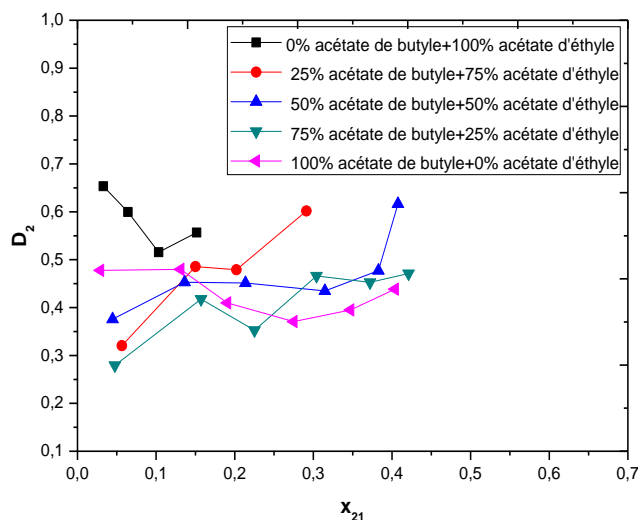


Figure III-11 : Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique de l'acide formique dans la phase aqueuse.

III.1.1.6.2. Facteur de séparation

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

Ces valeurs sont présentées dans le Tableau III.11 et sont également représentés dans la (Figure III-12).

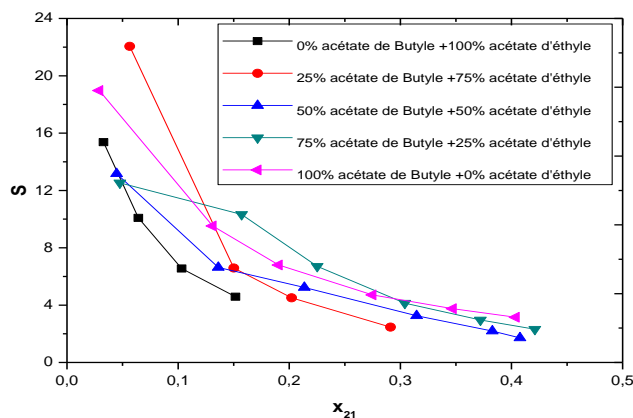


Figure III-12 : Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de l'acide formique (AF) dans la phase aqueuse.

Tableau III.11 : Coefficient de distribution de l'eau d_1 et de l'acide formique d_2 et facteur de séparation S du système {eau (1) + acide formique (2) + solvant mixte (3)} à T= 298 K.

D_1	D_2	S
<i>Eau (1) + acide formique (2) +(0% AB+100% AE) (3)</i>		
0.0425	0.6534	15.3741
0.0594	0.5996	10.0942
0.0786	0.5155	6.5585
0.1214	0.5567	4.5856
<i>Eau (1) + acide formique (2) +(25% AB+75% AE) (3)</i>		
0,0145	0,3203	22,0539
0,0737	0,4857	6,5864
0,1062	0,4789	4,5103
0,2440	0,6016	2,4655
<i>Eau (1) + acide formique (2) +(50% AB+50% AE) (3)</i>		
0,0285	0,3758	13,1686
0,0683	0,4530	6,6278
0,0863	0,4513	5,2319
0,1335	0,4348	3,2582
0,2179	0,4773	2,1897
0,3599	0,6165	1,7128
<i>Eau (1) + acide formique (2) +(75% AB+25% AE) (3)</i>		
0,0223	0,2794	12,5292
0,0404	0,4176	10,3273
0,0525	0,3526	6,7105
0,1127	0,4661	4,1351
0,1526	0,4527	2,9667
0,2035	0,4712	2,3156
<i>Eau (1) + acide formique (2) +(100% AB+0% AE) (3)</i>		
0,3588	0,4776	18,9694
0,3375	0,4797	9,5246
0,3688	0,4097	6,8022
0,3068	0,3706	4,7158
0,4153	0,3948	3,7537
0,4454	0,4385	3,1544

D’après la (Figure III- 12) et le Tableau III.11, on note que l’extraction de l’acide formique avec le solvant mixte (25% acétate de butyle + 75% acétate d’éthyle) est plus prononcée que les autres solvants mixtes (les valeurs expérimentales de facteur de séparation **S** avec le solvant mixte (25% acétate de butyle + 75% acétate d’éthyle) sont supérieures aux autres solvants mixtes).

III.1.1.7. Fiabilité des données d’équilibres

La fiabilité des données expérimentales (tie-line) peut être vérifiée par l’application des corrélations d’Othmer-Tobias [45] et Hand [46] avec des expressions définies par les équations (III.1) et (III.2), respectivement :

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

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

Où x_{11} et x_{21} sont les fractions massique de l’eau et de l’acide carboxylique dans la phase aqueuse respectivement, tandis que x_{23} et x_{33} sont les fractions massiques de l’acide carboxylique et de solvant dans la phase organique respectivement. a_1, b_1, a_2 et b_2 sont les paramètres des corrélations d’Othmer-Tobias et de Hand respectivement. L’estimation de ces paramètres est réalisée à l’aide de logiciel de graphisme et de régression (Origine 8). Les valeurs de ces paramètres de chaque modèle ainsi le facteur de régression(R^2) obtenus sont rapportés dans le tableau III.12. Les deux modèles de corrélation sont représentés graphiquement dans les (Figures III-13 et III-14) pour les systèmes étudiés.

Tableau III.12 : Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour les systèmes quaternaires {eau (1) + acide formique (AF) (2) + solvant mixte (3)} à T= 298 K.

Systèmes	Corrélations					
	Othmer-Tobias			Hand		
Quaternaires						
<i>Eau+AF+ (0% BA +100% EA)</i>	a ₁	b ₁	R ²	a ₂	b ₂	R ²
	-0,2636	1,0290	0,9921	0,5186	1,1841	0,9891
<i>Eau+AF+(25% BA +75% EA)</i>	0,5479	1,9871	0,9636	0,2315	0,7464	0,9946
<i>Eau+AF+(50% BA+50% EA)</i>	-0,4949	1,0496	0,9730	0,7498	0,9287	0,9804
<i>Eau+AF+(75% BA+25% EA)</i>	-0,6995	1,0155	0,9889	0,8423	0,8983	0,9889
<i>Eau+AF+(100% BA+0% EA)</i>	-0,9129	0,8152	0,9820	1,3873	1,1573	0,9891

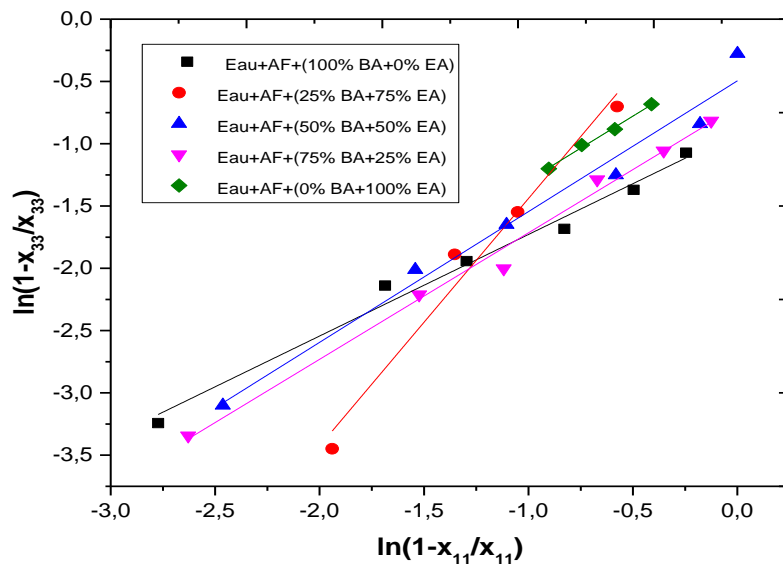


Figure III-13 : Corrélation d'Othmer-Tobias.

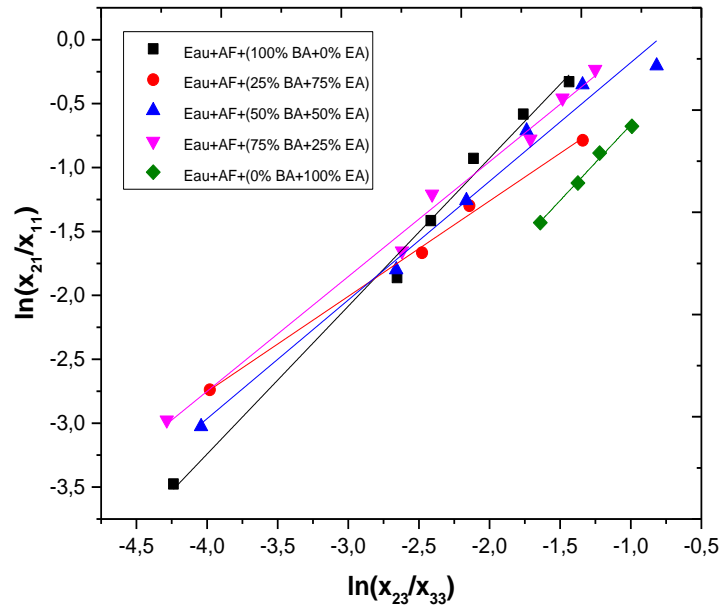


Figure III-14 : Corrélation de Hand.

D'après les valeurs du facteur de corrélation (régression) R^2 montrés dans le Tableau III.12 et les (Figures III-13 et III-14), il peut être conclu que les données d'équilibre liquide-liquide obtenus sont fiable.

III.2. RÉSULTATS THÉORIQUES

III.2.1. Paramètres d'interaction du modèle NRTL pour les systèmes quaternaires

Les paramètres d'interaction du modèle NRTL pour tous les systèmes étudiés sont optimisés en minimisant les fonctions objectives définies dans le chapitre III en utilisant tous les résultats expérimentaux obtenus. Les valeurs de rmsd et les paramètres d'interaction pour le modèle NRTL sont donnés dans le Tableau III.13.

Tableau III.13 : Les paramètres d'interaction et les valeurs de rmsd pour les systèmes ternaires {eau (1) + acide formique (2) + solvant mixte (3)} à T=298 K.

Solvant mixte	i-j	A _{ij}	A _{ji}	rmsd (%)
0% AB+100% AE	1-2	-364.3	-106.4	1.34
	1-3	496.9	641.6	
	2-3	-400.8	-514.1	
25% AB+75% AE	1-2	1757.3	565	2.14
	1-3	-64	788.4	
	2-3	2530.8	1914.2	
50% AB+50% AE	1-2	3367.5	776.9	2.29
	1-3	-63.2	785.9	
	2-3	892.5	1693.7	
75% AB+25% AE	1-2	2932.3	2381.6	1.70
	1-3	-43.2	779	
	2-3	1563.9	3268.8	
100% AB+0% AE	1-2	-941.5	672.3	1.20
	1-3	516.6	1047.3	
	2-3	-16.1	-1099.2	

D'après les résultats présentés dans le Tableau III.13, les valeurs de rmsd pour tous les mélanges quaternaires étudiés étaient inférieures à 2.29%, ce qui confirme la fiabilité de nos résultats.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'accent est mis, dans ce travail sur l'étude de l'effet du solvant, aussi d'obtenir des données expérimentales adaptées et effectuées dans le laboratoire de département de génie des procédés de l'université de Ouargla pour comprendre le comportement de l'équilibre liquide-liquide des systèmes quaternaire à 25°C.

Pour évaluer la capacité d'extraction liquide-liquide on utilise deux paramètres :

Les coefficients de distributions et les facteurs de séparations ont été mesurés pour évaluer la capacité de chacun de ces solvants mixtes pour extraire l'acide formique.

Après l'évaluation, on trouve que le solvant mixte qui contient 25% de AB et 75% de AE donne une grande valeur de facteur de séparation que les autres solvants, ce qui signifie que l'extraction de l'acide formique par ce solvant mixte est plus efficace.

D'autre part, les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand ont été utilisées pour vérifier la fiabilité des données expérimentales. On trouve que les deux corrélations donnent des valeurs du $R^2 > 0.98$, ce qui indique un degré élevé de fiabilité des données expérimentales.

Enfin, les résultats obtenus pour les systèmes quaternaires ont été corrélés par le modèle NRTL, et les paramètres d'interaction binaires de ce modèle ont été déterminés.

Références Bibliographiques

- [1] J. C. Godfrey and M. J. Slater, E. D. S. Liquid-Liquid Extraction Equipment, J. Wiley & Sons, Chichester, 1994.
- [2] A. Robins and R. W. Cusack. Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment.
- [3] G. COTE. Extraction liquide-liquide Techniques de l'Ingénieur, fascicules, J. 2760.
- [4] J. M. COULSON and J. F. RICHARDSON. Chemical Engineering Vol.2, 3rd Edition, Pergamon Press Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt, 585-602, 1977.
- [5] « Extraction », [en ligne] disponible sur le site : [http://www.exchem.fr /Extraction.Htm](http://www.exchem.fr/Extraction.Htm), 16.06.2019.
- [6] « Extraction liquide-liquide » ; [en ligne] disponible sur le site : https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_6.htm.
- [7] Ka. Ho. YIM. Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches, Thèse Doctorat, Ecole Centrale Paris, 2013.
- [8] D. Ozmen, U. Dramur, B. Tatli. Liquid-liquid equilibria of propionic acid-water solvent (n-hexane, cyclo hexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaires at 298.15 K. J. Chem. Eng, 2: 647-657, 2004.
- [9] M. Mohsen-Nia, H. Modarress, F. S. Mohammad Doulabi. Quaternary liquid-liquid equilibria for systems of {(water + methanol or ethanol) + m-xylene + n-dodecane}. Fluid Phase Equilibria, 239 :1-7, 2006.
- [10] 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.
- [11] E. Koller, Aide-mémoire, Génie chimique, 3e édition, DUNOD, Paris, P, 202.2009.
- [12] A. Bouraqadi Idrissi. Extraction par solvant : Étude et modélisation du Système Tributylphosphate-Acides Monocarboxyliques, Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.

- [13] T. Wongsawa, M. Hronec, T. Sotak. Ternary (liquid-liquid) equilibrium data of furfuryl alcohol with organic solvents at $T = 298.2$ K: experimental results and thermodynamic models. *Fluid Phase Equilibria*, 365: 88-96, 2014.
- [14] O. Bacha, A. Hasseine, M. Attarakih. Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Water + Ethanol + Mixed Solvents (Dichloromethane or Chloroform + Diethyl Ether) at $T = 293.15$ K. *Physics and Chemistry of Liquids*, Taylor & Francis, 2015.
- [15] P. Wuithier. Raffinage et Génie Chimique, Tome.1, Deuxième Edition Technique, Paris France ,1972.
- [16] J.P. MOULIN, Génie des Procédés Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, extraction liquide-liquide, Distillation, Tome 2. Ecole centrale, Paris, 2004-2005.
- [17] 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.
- [18] D. Ronze. Introduction au génie des procédés, Editions Tec & Doc Lavoisier, 2008.
- [19] A. Chafer, J. de la Torre, E. Lladosa, J. B. Monton. Liquid-liquid equilibria of 4methyl-2 pentanone + 1-propanol or 2-propanol + water ternary systems: Measurements and correlation at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 361: 23-29, 2014.
- [20] Mr. El HABIRI Sid Ahmed. « Extraction liquide -liquide de Samarium liquide (III) par le D2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du Cuivre (II) par le D2EHPA », mémoire de master, université abou-bakr belkaid de Tlemcen, 15. 6, 2014.
- [21] J. P. Pareau, D. Moulin, M. Rakib, M. Stambouli. « Techniques de l'ingénieur », Génie des Procédés, J.1073.
- [22] J. Vidal. « Thermodynamique : Méthodes Appliquées au raffinage et au génie chimique », Tome .2, E.d. Technip Paris, 1974.

- [23] J. L. Humphrey, II. G. E. Keller. « Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement », Ed. Dunod, P.105-108.112-114, 2001.
- [24] J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White. Equations of state for fluids and fluid mixtures, Ed. Elsevier, P.376-378, 2000.
- [25] Pierre Wuithier. Raffinage et Génie Chimique, Tome II. Edition TECHNIP, Paris, P. 939, 1972.
- [26] J. P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib, M. Stambouli. Techniques de l'ingénieur, Génie des Procédés, J.1073.
- [27] S. Doshman ziari, Kh. Bahrpaima, Z. Sharafi. (Liquid + liquid) equilibria of quaternary systems containing water, phosphoric acid, dichloromethane and 1,2-dichloroethane. J. Chem. Thermodynamics, 68: 327–331, 2014.
- [28] C. FERRARI Jarbas et al. Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling, Fluid Phase Equilibria, vol, P.P. 280.110-119, 2009.
- [29] S. E. K. Fateen and A. Bonilla-Petriciolet. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 59. 186 – 200, 2015.
- [30] A. Merzougui et al. Phase Equilibria, 388. 84 -92, 2015.
- [31] A. Housseine, A. Kabouche, A. H. Meniai, M. Korichi. Desalination and Water Treatment, 29. 47–55, 2011.
- [32] J. P. WAUQUIER. Le raffinage du pétrole, procédé de séparation, Edition Technip, Paris, P. 65, 1998.
- [33] G. Scatchard and G. M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc, 86. 133, 1964.
- [34] J. M. Prausnitz, C. A. Eckert, R.V. Orye, J. P. O'Connell. « Computer Calculations for Multicomponents Vapor-Liquid Equilibria », Prentice-Hall, 1967.
- [35] H. Renon, and J. M. Prausnitz, « Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures », AIChE Journal, 14. 135, 1968.
- [36] H. Renon and J. M. Prausnitz, AIChE Journal, 15.5.785, 1969.
- [37] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz. AIChE Journal, 21. 1. 116, 1975.
- [38] R. V. Orye and J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem, 57.18, 1965.

- [39] A. Fredenslund, L. J. Russell, and J. M. Prausnitz. « Group Contribution Coefficients in Non ideal Liquid Mixtures », *AICHE Journal*, 21. 6.1086,1975.
- [40] R. A. Robinson, R. H. Stokes. *Electrolyte Solutions*, Second ed, London, 1965.
- [41] https://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9tate_de_butyle. Dernier Accés: 29/05/2021.
- [42] https://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9tate_d'%C3%A9thyle. Dernier Accés: 29/05/2021
- [43] https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_m%C3%A9thano%C3%AFque. Dernier Accés: 29/05/2021
- [44] R. E. Treybal. *Liquid Extraction*, New York: McGraw-Hill, 2 nd ed, 1963.
- [45] D. F. Othmer, P. E. Tobias. Liquid -liquid extraction data -toluene and acetaldehyde systems, *Ind. Eng. Chem*, 34: 90-692, 1942.
- [46] D. B. Hand. Dimeric distribution, *J. Phys. Chem.* 34: 1961-2000, 1930.