

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche Scientifique

Université KASDI Merbah Ouargla
Faculté des Sciences Appliquées
Département : Génie des procédés
N° d'ordre :
N° de série :



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية العلوم التطبيقية
قسم هندسة الطرائق

Thèse
Présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences en Génie des procédés

Application d'algorithmes évolutionnistes avec hybridation aux calculs des équilibres liquide-liquide dans les systèmes ternaires

Par : BOULTIF Ayache
Soutenue publiquement le, 26 /01 /2017

Devant le jury composé de :

Mr. KORICHI Mourad	Pr	Président	Univ. Ouargla
Mr. LADJEL Segni	Pr	Examineur	Univ. Ouargla
Mr. SEKRIFA Mohamed Lamine	MCA	Examineur	Univ. Ouargla
Mr. KABOUCHE Azeddine	Pr	Rapporteur	Univ. OEBouaghi
Mr. GHERRAF Noureddine	Pr	Examineur	Univ. OEBouaghi
Mr. MADANI Hakim	MCA	Examineur	Univ. Batna

Année Universitaire 2016-2017

Dédicaces

A mes très chers parents,
Pour l'amour qu'ils m'ont donné,
Pour tous leurs sacrifices

A ma très chère épouse
A mes chers enfants Tamer, Yara, et Fadi.

A mes frères et sœurs et leurs familles,
A ma belle-famille
A tous mes amis
A tous ceux qui me sont chers,
En témoignage de ma profonde affection..

Remerciements

Avant tout, je dois remercier dieu le tout puissant qui m'a donnée la patience et la force pour mener à terme ce travail.

En premier lieu, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Monsieur Azeddine KABOUCHE, professeur à l'université Larbi BENM'HIDI d'Oum el Bouaghi, pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacré à diriger cette recherche. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité, son respect ainsi que ces compétences scientifiques. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral. Encore, un grand merci Monsieur KABOUCHE.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur KORICHI Mourad, professeur à l'Université KASDI Merbah de Ouargla, qui a bien voulu me faire l'honneur et le plaisir d'être le Président du jury.

Ma gratitude va également à Monsieur LADJEL Segni, Professeur à l'Université KASDI Merbah de Ouargla, pour avoir bien voulu accepter d'être membre de jury, ainsi je le remercie pour ces précieux conseils et pour sa disponibilité tout le long du travail.

Je tiens aussi à remercier Monsieur GHERRAF Noureddine, Professeur à l'université Larbi BENM'HIDI d'Oum el Bouaghi, pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur SEKRIFA Mohammed Lamine, maitre de conférences à l'Université conférences à l'Université KASDI Merbah de Ouargla pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Monsieur MADANI Hakim, maitre de conférences à l'université Hadj Lakhdar de Batna qui m'a honoré en acceptant d'être membre de jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur TABCHOUCHE Ahmed, Chef de département génie des procédés à l'Université KASDI Merbah de Ouargla, pour son accueil chaleureux à chaque fois que j'ai sollicité son aide.

Je remercie, également, toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, ainsi que j'espère que ce dernier soit la bonne expression de ma gratitude.

Résumé

L'étude des équilibres de phases est très importante pour l'optimisation des procédés de séparation, qui à son tour indispensable dans la conception de ces derniers, où des recherches pratiques et théoriques ont été développées.

Dans notre travail, les paramètres d'interaction sont calculés en se basant sur les modèles thermodynamiques UNIQUAC et NRTL à partir des données d'équilibre liquide-liquide des systèmes trichlorométhane(1) - acide acétique(2) - eau(3) à 16⁰C et à 17⁰C, cyclohexane(1) - benzène(2) – tetramethylene sulfone(3) à 75⁰C et à 100⁰C.

Les résultats optimaux ont été obtenus par des méthodes d'optimisation telles que GA, NMS, QN, TA et par des méthodes hybrides GA-NMS, GA-QN, TA-NMS, TA-QN qui ont bien amélioré ces derniers.

Les performances des méthodes utilisées sont testées par les fonctions tests Levy, Rastrigin et Rosenbrock pour les systèmes considérés, ainsi que la fiabilité des résultats est examinée par les équations d'Othmer-Tobias et Hand.

Mots clés : Equilibre liquide-liquide, Modélisation, Optimisation, GA, NMS, QN, TA, GA hybride, TA hybride.

Abstract

The study of phase's equilibrium is very important for the optimization of the processes of separation, which in his/her turn essential in the conception (design) of the processes, where practical and theoretical researches were developed.

The parameters of interaction are calculated by basing itself on the models thermodynamics UNIQUAC and NRTL from the data of liquid-liquid equilibrium systems trichloriméthane (1) - acetic acid (2) - water (3) at 16⁰C and at 17⁰C, cyclohexane (1) - benzene (2) - sulfone tetramethylene (3) at 75⁰C and at 100⁰C.

The optimal results were obtained by methods of optimization such as GA, NMS, QN, TA and by hybrid methods GA-NMS, GA-QN, TA-NMS, TA-QN.

The performances of the methods are tested by Levy function, Rastrigin function and Rosenbrock function for the considered systems, and the reliability of the results is examined by the equations of Othmer-Tobias and Hand.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium, Modeling, Optimization, GA, NMS, QN, TA, GA hybrid, TA hybrid.

ملخص

إن دراسة توازن الأطوار مهمة في عملية التحسين في عمليات الفصل و التي بدورها مهمة كذلك في تصميم طرق الفصل أين أجريت أبحاث عديدة في الجانبين التطبيقي والنظري.

تقدير عناصر التداخل ضبطت على أسس استخدام نماذج الديناميكا الحرارية: UNIQUAC و NRTL, وذلك من خلال استعمال معطيات التوازن سائل-سائل للأنظمة التالية: (تريكلوروميثان (1)-حمض الخل(2)-ماء(3) في 16 و 17 درجة مئوية و سيكلوهيقران (1) - بنزن(2)-تيترايميثلان سيلفون(3) في 75 و 100 درجة مئوية.

النتائج المثالية المتحصل عليها تمت باستخدام طرق التحسين مثل: GA, NMS, TA, QN وكذلك الطرق الهجينة التالية: GA-NMS, GA-QN, TA-NMS, TA-QN

ولدراسة أداء الطرق وضعنا اختبارات كوظيفة Rosenbrock , Levy و Rastrigin للأنظمة المستعملة في الدراسة وكذلك لفحص مصداقية النتائج قمنا باستعمال معادلات Hand و Othmer Tobias.

الكلمات المفتاحية: توازن سائل-سائل, التحسين, GA hybride, TA hybride, GA, NMS, QN, TA

Sommaire

Nomenclature	X
Liste des figures	XIV
Liste des tableaux	XIX
Liste des citations	XXV
Introduction générale	1
Références citées dans l'introduction générale	3
Chapitre I : Extraction Liquide-Liquide	
I.1. Généralités	4
I.2. Principe de l'extraction	4
I.3. Considérations générales	6
I.3.1. La température de dissolution	7
I.3.2. Equilibre isotherme entre phases liquides	7
I.3.3. Coefficient de distribution (ou de partage)	7
I.3.4. Sélectivité	8
I.4. Représentation d'équilibre	8
I.4.1. Lecture des diagrammes ternaires	8
I.4.2. Types de diagrammes	10
I.5. Différentes méthodes d'extraction au solvant	12
I.5.1. Extraction à courant parallèle	12
I.5.1.1. Extraction simple contact (un étage)	12
I.5.1.2. Extraction à contact multiple	12
I.5.2. Extraction à contre-courant	12
I.6. Facteurs influençant le procédé d'extraction	13
I.6.1. Le solvant	13
I.6.1.1. Le choix du solvant	13
I.6.2 La température d'extraction	14
I.7. Nouveaux développements	14
I.7.1. Extraction par fluide supercritique	14
I.8. Références citées dans le chapitre I	15

Chapitre II : Equilibres liquide-liquide

II.1. Introduction	16
II.2. Approche thermodynamique	17
II.2.1. Notion de phase	17
II.2.1.1 Le diagramme de phases	17
II.2.2. Propriétés des systèmes	17
II.2.2.1. Propriétés intensifs	17
II.2.2.2. Propriétés extensifs	17
II.2.2.3. Les propriétés partielles	18
II.2.3. Le potentiel chimique	18
II.2.4. Fugacité	19
II.2.4.1. Coefficient de fugacité	19
II.2.5. Activité et Coefficient d'activité	19
II.3. Les équations d'Etats	20
II.3.1. Introduction	20
II.3.2. L'équation d'état du gaz parfait – Loi des états correspondants	21
II.3.3. Les équations d'état dérivées du développement du Viriel	22
II.3.4. Les équations d'état cubique	23
II.3.4.1. L'équation d'état de Redlich et Kwong	24
II.3.4.2. La modification de Soave	25
II.3.4.3. L'équation d'état de Peng et Robinson	26
II.3.4.4. L'extension de 1978	27
II.4. Les règles de mélange	28
II.5. Les équilibres thermodynamiques de phases	29
II.5.1. Introduction	29
II.5.2. Notion de variance et règle de phase	29
II.5.3. Les conditions d'équilibre	29
II.5.4. Les équilibres liquide-vapeur	30
II.5.4.1. La condition d'équilibre liquide – vapeur	30
II.5.4.2. Les différentes représentations des équilibres liquide-vapeur	31
II.5.4.3. Calcul des équilibres liquide-vapeur	32

II.5.4.4. Fugacité en phase vapeur	33
II.5.5. Equilibres liquide- liquide	33
II.5.5.1 Conditions d'équilibre liquide-liquide	34
II.5.5.2. Conditions de séparation de phases et calcul de l'équilibre liquide-liquide	36
II.5.5.3. Les différentes représentations des équilibres liquide-liquide	38
II.5.5.3.1. Les systèmes binaires	38
II.5.5.3.2. Les systèmes ternaires	40
II.6. Références citées dans le chapitre II	41

Chapitre III : Systèmes ternaires liquide-liquide

III.1. Introduction	43
III.2.Représentation triangulaire	43
III.3.Courbe de distribution	44
III.4. Procédure de calcul des lignes d'équilibres	45
III.5. Systèmes ternaires	46
1/ Acide acétique, propyl ester (1), 2-propanone (2), eau (3) à 30°C	47
2/ Cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75°C et à 100°C	48
3/ 1-hexene (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C et à 50°C	50
4/ Hexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75°C	52
5/ Heptane (1), toluène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C et à 50°C	53
6/ Eau (1), acide acétique, amide, N,N-diméthyl (2), diisopropyl ether (3) à 25°C	55
7/ Benzene (1), 2-butanol (2), eau (3) à 30°C et à 25°C	56
8/ Benzène (1), pyridine (2), eau (3) à 60°C et à 25°C	58
9/ Eau (1), 2-ethoxy éthanol (2), éthyle benzène (3) à 20°C	60
10/ Acide acétique, butyle ester (1), phénol (2), eau (3) à 30°C	61
11/ Heptane (1), hexane (2), méthanol (3) à 32.8°C	62
12/ Eau (1), o-crésols (2), méthyle butyle cétone (3) à 25.2°C	63
13/ Eau (1), acide acétique (2), 1,2,4-triméthylbenzene (3) à 30.2°C	64
14/ Eau (1), 2-propanol (2), 1-hexyl-3-méthylimidazolium bis(trifluoro méthyle sulfonyle) imide ionique (3) à 25.15°C	65
III.6. Références citées dans le chapitre III	66

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

IV.1 Introduction	67
IV.2. Les différents modèles de calculs du coefficient d'activité	67
IV.2.1. L'équation de VAN LAAR	67
IV.3. L'équation de MARGULES	69
IV.4. L'équation de WILSON	72
IV.5. L'équation NRTL	73
IV.6. L'équation UNIQUAC	77
IV.7. Le modèle UNIFAC	79
IV.8. Choix du modèle	82
IV.9. Références citées dans le chapitre IV	82

Chapitre V : Modélisation et optimisation des équilibres liquide-liquide. Algorithmes évolutionnistes

V.1. Introduction	84
V.2. L'optimisation	84
V.3. Les éléments d'optimisation	85
V.4. Les problèmes rencontrés d'optimisation	86
V.5. Les caractéristiques d'une méthode d'optimisation	86
V.5.1. Sensibilité et robustesse (efficacité et convergence)	86
V.5.2. Les opérateurs fondamentaux de recherche de l'optimum	87
V.5.3. La recherche de l'optimum	88
V.5.4. L'ordre d'une méthode d'optimisation	88
V.6. Classification des méthodes d'optimisation	88
V.6.1. Les méthodes déterministes ou exactes	89
V.6.1.1. Les méthodes basées sur les dérivées	89
V.6.1.2. Les méthodes indirectes basées sur les dérivées	90
V.6.1.3. Les méthodes basées sur les dérivées du critère	90
V.6.1.4. Les méthodes directes de recherche	91
V.6.2. Les méthodes probabilistes ou stochastiques	92
V.6.2.1. Les méthodes de recherche probabilistes dirigées	93

V.6.2.2. Les méthodes basées sur des principes biologiques	93
V.6.2.3. Les méthodes du type regroupement (clustering)	93
V.6.2.4. Les méthodes basées sur des principes physiques	94
V.6.3. Les méthodes heuristiques	94
V.6.4. Les méthodes hybrides	95
V.7. Les méthodes utilisées dans le travail	95
V.7.1. La méthode Nelder – Mead – Simplex (NMS method)	96
V.7.2. La méthode de Quasi-Newton (QN)	98
V.7.3. Les algorithmes génétiques ou évolutionnistes (Genetic Algorithm method, GA)	98
V.7.3.1. Introduction	98
V.7.3.2. Définition	100
V.7.3.3. Principe	100
V.7.3.3.1. Codage de l'élément de population	101
V.7.3.3.2. Génération de la population initiale	102
V.7.3.3.3. Evaluation de la fonction objectif	103
V.7.3.3.4. Sélection	103
V.7.3.3.5. Croisement	103
V.7.3.3.6. Mutation	104
V.7.3.3.7. Remplacement	104
V.7.4. La méthode de l'acceptation de seuil (Acceptance Threshold method, TA)	105
V.7.4.1. La méthode du recuit simulé (Simulated Annealing method, SA)	105
V.7.4.2. L'algorithme du recuit simulé	106
V.7.4.3. Initialisation de l'algorithme du recuit simulé	107
V.7.4.4. Variation de la température	107
V.7.4.5. Amélioration de l'algorithme	107
V.7.4.6. La méthode de l'acceptation de seuil	108
V.8. Application des méthodes d'optimisation utilisées dans le travail	108
V.8.1. Test des modèles et prédictions des équilibres	109
V.8.2. La méthode Nelder-Mead-Simplex (NMS)	109
V.8.3. La méthode de Quasi-Newton (QN)	111
V.8.4. Les algorithmes génétiques (GA)	111
V.8.5. La méthode de l'acceptation de seuil (Threshold Acceptance, TA)	113
V.8.6. Les méthodes hybrides étudiées	115

V.8.6.1. Les algorithmes génétiques hybrides	115
V.8.6.2. L'acceptation de seuil (Theshold Acceptance, TA) hybride	116
V.9. Références citées dans le chapitre V	117

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1. Introduction	122
VI.2. Résultats expérimentaux du système trichlorométhane(1), acide acétique(2), eau(3)	122
VI.2.1. Détermination des données d'équilibre liquide-liquide du système trichlorométhane(1), acide acétique(2), eau(3)	122
VI.2.2. Fiabilité des données d'équilibre liquide-liquide	125
VI.3. Calculs des paramètres d'interaction en utilisant les modèles UNIQUAC et NRTL	133
VI.3.1. Calcul des paramètres d'interaction pour le système ternaire Trichlorométhane(1), Acide acétique(2), Eau(3)	141
VI.3.2. Calcul des paramètres d'interaction avec hybridation pour le système ternaire Trichlorométhane(1), Acide acétique(2), Eau(3)	144
VI.3.3. Calcul des paramètres d'interaction pour le système ternaire Cyclohexane(1), Benzène(2), Tetramethylene sulfone (3)	149
VI.3.4. Calcul des paramètres d'interaction avec hybridation pour le système ternaire Cyclohexane(1), Benzène(2), Tetramethylene sulfone (3)	152
VI.4. Résultats obtenus	155
VI.4.1. Analyse de la méthode NMS	155
VI.4.2. Analyse de la méthode QN	156
VI.4.3. Analyse de la méthode GA	156
VI.4.4. Analyse de la méthode TA	156
VI.4.5. Analyse des méthodes hybrides	156
VI.4.6. Comparaison entre les méthodes utilisées	156
VI.5. Références citées dans le chapitre VI	157

Chapitre VII : Tests de performance.

VII.1. Introduction	159
VII.2. La fonction test Levy function	159
VII.3. La fonction test Rastrigin function	159
VII.4. La fonction test Rosenbrock function ou Dejong's function	160

VII.5. Interprétation des résultats des fonctions tests	164
VII.5.1. La fonction Levy	164
VII.5.1. La fonction Rastrigin	164
VII.5.1. La fonction Rosenbrock	165
VII.6. Références citées dans le chapitre VII	165
Conclusion générale	166
Annexe	167
Publications et travaux réalisés	182

Nomenclature

Lettres latines

a_i	Activité du constituant i .
a_i	Constante d'équation d'état de Van Der Waals.
A_{ij}, A_{ji}	Paramètres d'interaction binaire.
B	Second coefficient d'équation d'état du Viriel.
b_i	Constante d'équation d'état de Van Der Waals.
C	Nombre de constituants dans la règle de phase.
C	Troisième coefficient d'équation d'état du Viriel.
C^*	Constante ternaire.
f	Fugacité.
f_i^0	Fugacité à l'état standard.
f_i^v	Fugacité à l'état vapeur.
f_i^L	Fugacité à l'état liquide.
F	Fonction objectif.
G	Energie libre de Gibbs de la solution.
G^m	Energie libre de Gibbs du mélange.
G^{id}	Energie libre de Gibbs à l'état idéal.
G^E	Energie libre de Gibbs d'excès.
G	Génération.
G_{max}	Génération maximale.
g_{ij}	Paramètres d'énergie libre pour les interactions j - i .
ΔH	Chaleur latente correspondante au changement de phase.
Log	Logarithme décimal.
Ln	Logarithme népérien.
l_i	Paramètre relatif au constituant i .
n	Nombre de moles.
N_c	Nombre de constituants.
N_b	Nombre de binodale ou conodale.
P_0	Point initial.
P_h	Point le plus élevé.

P_c	Centre de gravité.
P^I	Point de réflexion.
P^{II}	Point d'expansion.
P_L	Point le plus faible.
P_c	Probabilité de croisement.
P_m	Probabilité de mutation.
P	Taille de population.
P	Pression.
P^{sat}	Pression de saturation.
q_i	Paramètre surfacique du modèle UNIQUAC pour le constituant i.
R	Constante des gaz parfaits.
r_i	Paramètre volumique du modèle UNIQUAC pour le constituant i.
T	Température du système.
V	Volume du système.
v	Volume molaire du gaz.
w_L	Fraction massique du constituant à gauche.
w_R	Fraction massique du constituant à droite.
X	Fraction molaire.
z	Facteur de poids.
Z	Facteur de compressibilité.

Lettres grecques

α_{ij}	Paramètre du modèle NRTL.
α	Coefficient de réflexion.
β	Coefficient de contraction.
γ	Coefficient d'expansion
γ_i	Coefficient d'activité
γ_i^∞	Coefficient d'activité a dilution infinie.
μ_i	Potentiel chimique.
μ_i^0	Potentiel chimique à l'état standard.
λ_{ij}	Energie d'interaction entre les moléculaires de i et j.
ω	Facteur acentrique de Pitzer.
π	Pression interne.

v	Degré de liberté d'un système.
Φ	Coefficient de fugacité.
φ	Nombre de phases.
\emptyset_i	Fraction volumique du constituant i.
θ_i	Fraction surfacique du composé i.
$\Gamma_K^{(i)}$	Coefficient d'activité résiduel.
Ψ_{mn}	Paramètre de l'énergie d'interaction entre le groupe m et le groupe n.

Indices

c	Coordonné critique.
i	Constituant.
ij	Interaction entre i-j.
ji	Interaction entre j-i
r	Coordonnée réduite.
L	Plus faible.
h	Plus élevé.

Exposants

0	Etat standard.
E	Excès.
Id	Idéal.
m	Mélange.
I	Phase 1.
II	Phase 2.

Abréviations

Cal	Calculé.
Exp	Expérimental.
NRTL	Non-Random Two Liquids model.
UNIQUAC	Universal Quasi Chemical model.
UNIFAC	Universal Functional Activity Coefficient model.
RMSD	Root Mean Square Deviation.

GA	Algorithme génétique (Genetic Algorithm)
NMS	Nelder-Mead-simplex method.
QN	Quasi-Newton method.
SA	Recuit simulé (Simulated Annealing).
TA	Méthode de l'acceptation de seuil (Threshold acceptance method)

Liste des figures

Figure I.1 : Processus d'extraction.	4
Figure I.2 : Colonne d'extraction à plateaux perforés.	4
Figure I.3 : Schéma de Principe de l'extraction liquide-liquide.	5
Figure I.4 : Etapes pour la détermination de l'équilibre liquide-liquide.	5
Figure I.5 : Types de coefficient de distribution.	8
Figure I.6 : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.	9
Figure I.7 : Types de systèmes ternaires.	10
Figure I.8 : Diagramme isotherme.	11
Figure I.9 : Schéma de l'extraction à un étage.	12
Figure I.10 : Schéma de l'extraction à trois étages.	12
Figure I.11 : Schéma du principe de l'extraction continue à contre-courant.	13
Figure II.1 : Digramme isotherme.	31
Figure II.2 : Digramme isobare.	32
Figure II.3 : Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur.	32
Figure II.4 : Représentation de G^m pour un mélange idéal.	37
Figure II.5 : Représentation de G^m pour un mélange non idéal.	38
Figure II.6 : Types des systèmes binaires.	39
Figure III.1 : Les différentes représentations des équilibres liquide-liquide ternaires.	43
Figure III.2 : Diagramme triangulaire rectangle et diagramme de distribution.	44
Figure III.3 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Acide acétique, propyl ester (1), 2-propanone (2), eau (3) à 30°C.	47
Figure III.4 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75°C.	48
Figure III.5 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 100°C.	49
Figure III.6 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système 1-hexene (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C.	50
Figure III.7 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système 1-hexene (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 50 °C.	51
Figure III.8 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Hexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75°C.	52

Figure III.9 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Heptane (1), toluène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C.	53
Figure III.10 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Heptane (1), toluène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C.	54
Figure III.11 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Eau (1), acide acétique, amide, N,N-diméthyl (2), diisopropyl ether (3) à 25°C.	55
Figure III.12 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Benzène (1), 2-butanol (2), eau (3) à 30°C.	56
Figure III.13 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Benzène (1), 2-butanol (2), eau (3) à 25°C.	57
Figure III.14 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Benzène (1), pyridine (2), eau (3) à 60°C.	58
Figure III.15 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Benzène (1), pyridine (2), eau (3) à 25°C.	59
Figure III.16 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Eau (1), 2-éthoxy éthanol (2), éthyle benzène (3) à 20°C.	60
Figure III.17 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Acide acétique, butyle ester (1), phénol (2), eau (3) à 30°C.	61
Figure III.18 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Heptane (1), hexane (2), méthanol (3) à 32.8°C.	62
Figure III.19 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Eau (1), o-crésols (2), méthyle butyle cétone (3) à 25.2°C.	63
Figure III.20 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Eau (1), acide acétique (2), 1,2,4-triméthylbenzène (3) à 30.2°C.	64
Figure III.21 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire du système Eau (1), 2-propanol (2), 1-hexyl-3-méthylimidazolium bis(trifluoro méthyle sulfonyl)imide ionique (3) à 25.15°C.	65
Figure IV.1 : Cellule élémentaire d'un mélange à n constituants.	74
Figure V.1: Eléments indispensables d'optimisation.	85
Figure V.2: Modèle de la boîte noire.	86
Figure V.3: Principe d'une méthode évolutionniste.	99
Figure V.4 : Les cinq niveaux d'organisation d'un algorithme génétique.	101
Figure V.5 : Structure d'un chromosome.	101

Figure V.6 : Organigramme de la méthode Simplex.	110
Figure V.7 : Organigramme des algorithmes génétiques.	112
Figure V.8 : Organigramme de la méthode de l'acceptation de seuil.	114
Figure V.9 : Organigramme des méthodes hybrides (GA hybride).	116
Figure VI.1 : Données d'équilibre (conodales et courbe de miscibilité) du système ternaire trichlorométhane (1), acide acétique (2), eau (3) à 1 atm et 289.15K.	123
Figure VI.2 : Données d'équilibre (conodales et courbe de miscibilité) du système ternaire trichlorométhane (1), acide acétique (2), eau (3) à 1 atm et 290.15K.	123
Figure VI.3 : Données d'équilibre (conodales et courbe de miscibilité) du système ternaire Cyclohexane(1), Benzène(2), Tetraméthylène sulfone(3) à 348.15K.	124
Figure VI.4 : Données d'équilibre (conodales et courbe de miscibilité) du système ternaire Cyclohexane(1), Benzène(2), Tetraméthylène sulfone(3) à 373.15K.	124
Figure VI.5 : Courbe de corrélation d'Othmer-Tobias pour le système ternaire Trichlorométhane-Acide acétique-Eau T=289.15K.	125
Figure VI.6 : Courbe de corrélation d'Othmer-Tobias pour le système ternaire Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=290.15K.	126
Figure VI.7 : Courbe de corrélation de Hand pour le système ternaire ternaire Trichlorométhane-Acide acétique-Eau T=289.15K.	127
Figure VI.8 : Courbe de corrélation de Hand pour le système ternaire ternaire Trichlorométhane- Acide acétique-Eau à T=290.15K.	128
Figure VI.9 : Courbe de corrélation d'Othmer-Tobias pour le système ternaire Cyclohexane-Benzène–Tetraméthylène sulfone à T=348.15K.	129
Figure VI.10 : Courbe de corrélation d'Othmer-Tobias pour le système ternaire Cyclohexane-Benzène–Tetraméthylène sulfone à T=373.15K.	130
Figure VI.11 : Courbe de corrélation de Hand pour le système ternaire Cyclohexane-Benzène–Tetraméthylène sulfone à T=348.15K.	131
Figure VI.12 : Courbe de corrélation de Hand pour le système ternaire Cyclohexane-Benzène–Tetraméthylène sulfone à T=373.15K.	132
Figure VI.13: Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par NMS en utilisant NRTL du système ternaire. Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.	134

Figure VI.14 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par NMS en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 290.15K.	134
Figure VI.15 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par GA en utilisant NRTL du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.	135
Figure VI.16 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques Obtenues par QN en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 290.15K.	135
Figure VI.17 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par TA en utilisant NRTL du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.	136
Figure VI.18 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par TA en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.	136
Figure VI.19 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par GA-NMS en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.	137
Figure VI.20 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par GA-NMS en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 290.15K.	137
Figure VI.21 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par GA-NMS en utilisant NRTL du système ternaire Trichlorométhane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.	138
Figure VI.22 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par GA-NMS en utilisant NRTL du système ternaire Trichlorométhane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 290.15K.	138
Figure VI.23 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par GA en utilisant NRTL du système ternaire Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetramethylene sulfone (3) à 348.15K.	139
Figure VI.24 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par TA en utilisant NRTL du système ternaire Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetramethylene sulfone (3) à 348.15K.	139

Figure VI.25 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par NMS en utilisant UNIQUAC du système ternaire Cyclohexane (1) – Benzène (2) –Tetramethylene sulfone (3) à 373.15K.	140
Figure VI.26 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par QN en utilisant UNIQUAC du système ternaire Cyclohexane (1)- Benzène(2)–Tetramethylene sulfone (3) à 373.15K.	140
Figure VI.27 : Comparaison des valeurs de RMSD entre GA-NMS et GA-QN pour le système ternaire Trichlorométhane(1)-Acide acétique(2)-Eau(3).	147
Figure VI.28 : Comparaison des valeurs de RMSD entre TA-NMS et TA-QN pour le système ternaire Trichlorométhane(1)-Acide acétique(2)-Eau(3).	148
Figure VI.29 : Comparaison des valeurs de RMSD entre GA-NMS et GA-QN en utilisant UNIQUAC et NRTL pour le système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)- Tetraméthylène Sulfone (3).	148
Figure VI.30 : Comparaison des valeurs de RMSD entre TA-NMS et TA-QN en utilisant UNIQUAC et NRTL pour le système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)- Tetraméthylène Sulfone (3).	149

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Les paramètres de a et b pour un corps pur.	28
Tableau III.1 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Acide acétique, propyl ester (1), 2-propanone (2), eau (3) à 30°C.	47
Tableau III.2 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75°C.	48
Tableau III.3 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 100°C.	49
Tableau III.4 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système 1-hexene (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C.	50
Tableau III.5 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système 1-hexene (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 50 °C.	51
Tableau III.6 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Hexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75°C.	52
Tableau III.7 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Heptane (1), toluène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C.	53
Tableau III.8 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Heptane (1), toluène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 50°C.	54
Tableau III.9 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Eau (1), acide acétique, amide, N,N-dimethyl (2), diisopropyl ether (3) à 25°C.	55
Tableau III.10 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Benzène (1), 2-butanol (2), eau (3) à 30°C.	56
Tableau III.11 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Benzène (1), 2-butanol (2), eau (3) à 25°C.	57
Tableau III.12 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Benzène (1), pyridine (2), eau (3) à 60°C.	58
Tableau III.13 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Benzène (1), pyridine (2), eau (3) à 25°C.	59
Tableau III.14 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Eau (1), 2-ethoxy éthanol (2), éthyle benzène (3) à 20°C.	60
Tableau III.15 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Acide acétique, butyle ester (1), phénol (2), eau (3) à 30°C.	61

Tableau III.16 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Heptane (1), hexane (2), méthanol (3) à 32.8°C.	62
Tableau III.17 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Eau (1), o-crésols (2), méthyle butyle cétone (3) à 25.2°C.	63
Tableau III.18 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Eau (1), acide acétique (2), 1,2,4-triméthylbenzène (3) à 30.2°C.	64
Tableau III.19 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL du système Eau (1), 2-propanol (2), 1-hexyl-3-méthylimidazolium bis(trifluoro méthyle sulfonyle) imide ionique (3) à 25.15°C.	65
Tableau VI.1: Corrélation d'Othmer-Tobias des Tie-lines pour le système Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=289.15K.	126
Tableau VI.2 : Corrélation d'Othmer-Tobias des Tie-lines pour le système ternaire Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=290.15K.	127
Tableau VI.3 : Corrélation de Hand des Tie-lines pour le système ternaire Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=289.15K.	128
Tableau VI.4 : Corrélation de Hand des Tie-lines pour le système ternaire Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=290.15K.	129
Tableau VI.5 : Corrélation d'Othmer-Tobias des Tie-lines pour le système ternaire Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène sulfone à T=348.15K.	130
Tableau VI.6 : Corrélation d'Othmer-Tobias des Tie-lines pour le système ternaire Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène sulfone à T=373.15K.	131
Tableau VI.7 : Corrélation de Hand des Tie-lines pour le système ternaire Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène sulfone à T=348.15K.	132
Tableau VI.8 : Corrélation de Hand des Tie-lines pour le système ternaire Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène sulfone à T=373.15K.	133
Tableau VI.9 : Paramètres d'interaction obtenus par NMS en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichlorométhane (1) - Acide acétique (2) -Eau (3).	141
Tableau VI.10 : Paramètres d'interaction obtenus par NMS en utilisant NRTL du système ternaire Trichlorométhane (1) - Acide acétique (2) -Eau (3).	141
Tableau VI.11 : Paramètres d'interaction obtenus par GA en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichlorométhane (1) - Acide acétique (2) -Eau (3).	142
Tableau VI.12 : Paramètres d'interaction obtenus par GA en utilisant NRTL du système ternaire Trichlorométhane (1) - Acide acétique (2) -Eau (3).	142

Tableau VI.13 : Paramètres d'interaction obtenus par QN en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	142
Tableau VI.14 : Paramètres d'interaction obtenus par QN en utilisant NRTL du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	143
Tableau VI.15 : Paramètres d'interaction obtenus par TA en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	143
Tableau VI.16 : Paramètres d'interaction obtenus par TA en utilisant NRTL du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	143
Tableau VI.17 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation GA-NMS en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	144
Tableau VI.18 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation GA-QN en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	144
Tableau VI.19 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation GA-NMS en utilisant NRTL du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	144
Tableau VI.20 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation GA-QN en utilisant NRTL du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	145
Tableau VI.21: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation TA-NMS en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	145
Tableau VI.22 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation TA-QN en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	145
Tableau VI.23 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation TA-NMS en utilisant NRTL du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	146
Tableau VI.24 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation TA-QN en utilisant NRTL du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).	146
Tableau VI.25: Valeurs de RMSD et de la fonction objectif fob obtenues par les différentes méthodes d'optimisation du système ternaire Trichlorométhane(1)-Acide acétique(2)-Eau(3).	147
Tableau VI.26 : Paramètres d'interaction obtenus par NMS en utilisant UNIQUAC du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).	149
Tableau VI.27: Paramètres d'interaction obtenus par NMS en utilisant NRTL du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).	150
Tableau VI.28: Paramètres d'interaction obtenus par QN en utilisant UNIQUAC du système Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).	150

Tableau VI.29: Paramètres d'interaction obtenus par QN en utilisant NRTL du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).	150
Tableau VI.30: Paramètres d'interaction obtenus par GA en utilisant UNIQUAC du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).	151
Tableau VI.31: Paramètres d'interaction obtenus par GA en utilisant NRTL du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).	151
Tableau VI.32: Paramètres d'interaction obtenus par TA en utilisant UNIQUAC du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).	151
Tableau VI.33: Paramètres d'interaction obtenus par TA en utilisant NRTL du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).	152
Tableau VI.34: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation GA-NMS en utilisant UNIQUAC du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylenesulfone(3).	152
Tableau VI.35: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation GA-QN en utilisant UNIQUAC du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylenesulfone(3).	152
Tableau VI.36: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation GA-NMS en utilisant NRTL du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).	153
Tableau VI.37: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation GA-QN en utilisant NRTL du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).	153
Tableau VI.38: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation TA-NMS en utilisant UNIQUAC du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylenesulfone(3).	153
Tableau VI.39: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation TA-QN en utilisant UNIQUAC du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylenesulfone(3).	154
Tableau VI.40: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation TA-NMS en utilisant NRTL du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).	154
Tableau VI.41: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation TA-QN en utilisant NRTL du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).	154
Tableau VI.42: Valeurs de RMSD et de la fonction objectif fob obtenues par les différentes méthodes d'optimisation le système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).	155
Tableau VII.1 : Comparaison des performances de GA, GA-NMS et GA-QN en utilisant la fonction test Levy.	160
Tableau VII.2 : Comparaison de TA, TA-NMS et TA-QN avec le point initial (-1.2, -3.1) en utilisant la fonction test Levy.	161

Tableau VII.3 : Comparaison des performances de GA, GA-NMS et GA-QN en utilisant la fonction test Rastrigin.	161
Tableau VII.4 : Comparaison de TA, TA-NMS et TA-QN avec le point initial (-1.2, -3.1) en utilisant la fonction test Rastrigin.	162
Tableau VII.5 : Comparaison des performances de GA, GA-NMS et GA-QN en utilisant la fonction test Rosenbrock.	162
Tableau VII.6 : Comparaison de TA, TA-NMS et TA-QN avec le point initial (-1.2, -3.1) en utilisant la fonction test Rosenbrock.	163
Tableau VII.7: Paramètres de l'algorithme GA-NMS/QN.	163
Tableau VII.8: Paramètres de l'algorithme TA-NMS/QN.	164

Liste des publications et travaux réalisés

- [1] **A. Boultif, A.Kabouche, S.Ladjel.** Application of genetic algorithm (GA) and Threshold Acceptance (TA) to a ternary liquid - liquid equilibrium system. International review on modelling and simulations (IREMOS). Vol.9. N.1. February 2016.
- [2] **A. Kabouche, A. Boultif, A. Abidi, N. Gherraf.** Interaction parameter estimation in liquid - liquid phase equilibrium modeling using stochastic and hybrid algorithms. Fluid Phase Equilibria, vol. 336, pp. 113-121, 2012.
- [3] **A. Boultif, A. Kabouche, M. Benslama, A. Zaouia, Z. Gouadjlia.** Study of the interaction parameters in the liquid-liquid equilibria with intelligent algorithms. 3^{ème} Journée d'étude sur la chimie appliquée et technologie des matériaux. 18/06/2013.
- [4] **A. Boultif, A. Kabouche, M.L. Djaballah.** Etude des paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC en utilisant un algorithme base sur une approche génétique. 4^{ème} Journée d'étude sur la chimie appliquée et technologie des matériaux. 27/05/2014.
- [5] **N. Gherraf, A. Kabouche, A. Boultif, M.L. Djaballah.** Application d'algorithmes évolutionnistes avec hybridation aux calculs des équilibres liquide-liquide dans les systèmes ternaires. Projet CNEPRU agréé à partir du 01/01/2014. Code J0103020130021.

Liste des citations

- [1] **B.B. Ivanov, A.A. Galushko.** Phase Stability Analysis with Equations of State & A Fresh Look from a Different Perspective. Industrial & Engineering Chemistry, Chemical & Engineering Data Series , 2013 - ACS Publications
- [2] **A Merzougui, A Bonilla-Petriciolet, A Hasseine.** Modeling of liquid–liquid equilibrium of systems relevant for biodiesel production using Backtracking Search Optimization. Fluid Phase equilibria.,2015 - Elsevier
- [3] **A Merzougui, N Labeled, A Hasseine.** Parameter Identification in Liquid-Liquid Equilibrium Modeling of Food-Related Thermodynamic Systems using Flower Pollination Algorithms. The Open Chemical . 2016
- [4] **R Wang, Y Lu, K Wang, G Luo.** Liquid–Liquid Equilibria for the System Water+ 1, 3-Dichloro-2-propanol+ Epichlorohydrin from (283.2 to 303.2) K. Journal of Chemical & . 2013 - ACS Publications.
- [5] **A Bharti, T Banerjee.** Applicability of Cuckoo Search Algorithm for the Prediction of Multicomponent Liquid–Liquid Equilibria for Imidazolium and Phosphonium Based Ionic Liquids. Industrial & Engineering Chemistry, Chemical & Engineering Data Series 2015. ACS Publications.

Introduction générale

Introduction générale

L'étude de l'équilibre liquide-liquide de phases a une importance dans le génie chimique et surtout sur l'optimisation, la simulation et le contrôle des procédés de séparation (l'extraction par solvant, la distillation, l'absorption,...etc.) [1,2].

Les procédés d'extraction par solvant sont basés sur la différence de solubilité des composés présents dans un mélange et dans un solvant, donc ces procédés est un meilleur choix pour séparer les composés organiques tels que les aromes, les alcools, ...etc , car ils sont solubles dans une série des solvants organiques ou ioniques, et son avantage réside dans 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]. En conséquence, cette importance de l'extraction liquide-liquide, des programmes de recherche sont constamment élaborés en touchant les aspects : expérimental, simulation, optimisation et contrôle de procédé.

Ainsi, la problématique de l'estimation des propriétés physico-chimiques dans le domaine de l'extraction liquide-liquide qui est d'une importance majeure, ainsi les conditions d'équilibre des systèmes chimiques mis en jeu peuvent être considérées parmi les applications les plus importantes en génie des procédés chimiques. Les calculs des équilibres entre phases en utilisant les modèles à coefficient d'activités comme NRTL et UNIQUAC requièrent une méthode d'optimisation robuste du fait que la solution n'est pas triviale et à cause de la complexité du problème. Dans ce contexte précis, il existe des méthodes déterministes et d'autres stochastiques (probabilistes), qui ont chacune des avantages et des inconvénients, telles que respectivement Simplex de Nelder-Mead ou Levenberg-Marquardt et l'algorithme génétique ou l'algorithme du recuit simulé. Dans les algorithmes génétiques, on avance vers une solution globale, par contre pour ceux du recuit simulé sont basés sur des variables aléatoires qui seront examinés par rapport à la convergence globale. Les algorithmes déterministes fournissent des minima locaux par contre les évolutionnistes permettent d'obtenir des minimums globaux. L'hybridation consiste à prendre les qualités inhérentes à chaque méthode afin d'améliorer les performances d'un algorithme et aussi d'éviter les inconvénients des algorithmes parents. Dans ce travail une méthode évolutionniste basé sur un concept d'hybridation sera proposée et comparée avec d'autres méthodes aussi bien déterministe, probabiliste ou hybride. Dans l'étude de performance, plusieurs fonctions test seront envisagées telles que, Levy, Rastrigin, Rosenbrock etc...

Plusieurs systèmes d'importance technologique peuvent être considérés dont on citera quelques exemples : Heptane(1)-éthyle benzène(2)-éthylène glycol(3), Heptane(1)-benzène(2)-di éthylène glycol(3), cyclohexane(1)-benzène(2)-tri éthylène glycol(3), décane(1)-éthyle benzène(2)-tétra éthylène glycol(3), do décane(1)-éthyle benzène(2)-diméthyle formamide(3), trichlorométhane (1)-acide acétique(2)-eau(3), cyclohexane(1)-benzène (2)- tetramethylene sulfone (3), eau (1)-méthanol(2)-benzène(3).

La solubilité et les lignes d'attache seront déterminées pour chaque système à des températures différentes, la fiabilité des résultats sera examinée en utilisant les équations d'Othmer-Tobias et Hand.

L'objectif de la thèse est dans un premier temps en s'appuyant sur un travail expérimental au laboratoire pour déterminer les données d'équilibre liquide-liquide du système : trichlorométhane(1)-acide acétique(2)-eau(3), ainsi que l'utilisation de certaines données d'équilibre liquide-liquide des systèmes tirées de la littérature tels que : cyclohexane(1)- benzène (2)- tetramethylenesulfone (3) à différentes températures, et qui seront ensuite analysées et utilisées pour la détermination des nouveaux paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques tels que NRTL, UNIQUAC. Les valeurs optimales de ces paramètres seront obtenues par le biais d'un programme de calcul en MATLAB basé sur des méthodes d'optimisation déterministes, stochastiques et hybrides.

Le travail présenté comporte deux aspects : théorique et calcul (modélisation). La thèse sanctionnant cette étude est organisée comme suit :

- Une revue bibliographique sur l'extraction liquide-liquide est présentée dans le premier chapitre ainsi que leurs types et les facteurs influents dans cette opération.
- Le deuxième chapitre présente des généralités sur les équilibres de phases thermodynamiques liquide-liquide.
- Le troisième chapitre est réservé à l'étude des systèmes ternaires liquide-liquide.
- Ensuite, le quatrième chapitre considère les modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases.
- Le cinquième chapitre est consacré à la modélisation des équilibres liquide-liquide et par conséquent le calcul des paramètres d'interaction.
- Alors que le sixième chapitre traite la partie résultats et discussion suivant les systèmes considérés ainsi que leurs interprétations.

- Le chapitre sept prend en considération les tests de performances d'algorithmes d'optimisation intelligente.
- Finalement, le travail est terminé par une conclusion qui récapitule les résultats avec certaines recommandations futures.

Références citées dans l'introduction:

[1] Guor-Shiarn SHYU., Studies of methods used in phase equilibrium calculation, PhD Thesis, Texas A&M University 1995.

[2] Jens and Sorensen et al., Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation d prediction, Fluid Phase Equilibria, 3, 1979, 47-82.

[3] J.C. Godfrey and M.J. Slater, Eds. Liquid-liquid extraction equipment. J.Wiley&Sons, Chichester 1994.

[4] A.Robins and R.W. Cusack. Liquid-liquid extraction operations and equipment. Perry's Chemical Engineers Hand book, McGraw Hill, New York 1997.

Chapitre I

Extraction liquide-liquide

Chapitre I Extraction Liquide-Liquide

I.1. Généralités :

La plus part des procédés de fractionnement font appel au transfert de matière entre deux phases :

1. Liquide et vapeur pour la distillation et l'absorption.
2. Liquide et liquide pour l'extraction par solvant.

L'extraction liquide-liquide constitue une opération unitaire de génie chimique. Elle doit son origine à la chimie analytique dont les méthodes d'identification des espèces en solution sont fondées sur des techniques de séparation. Plus précisément, 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.

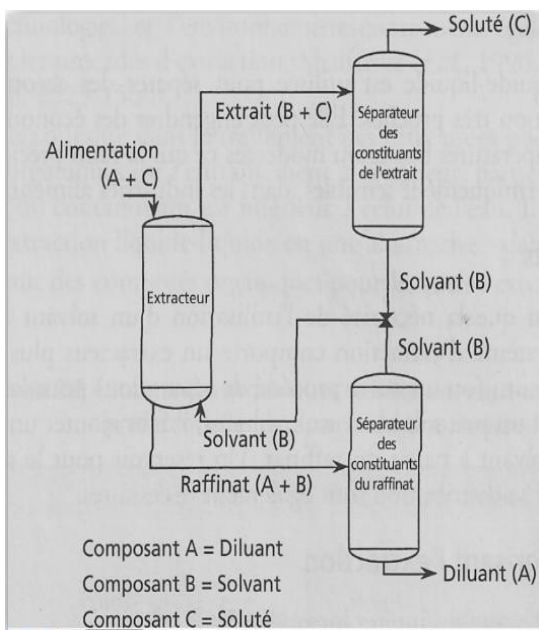


Figure I.1 : Processus d'extraction

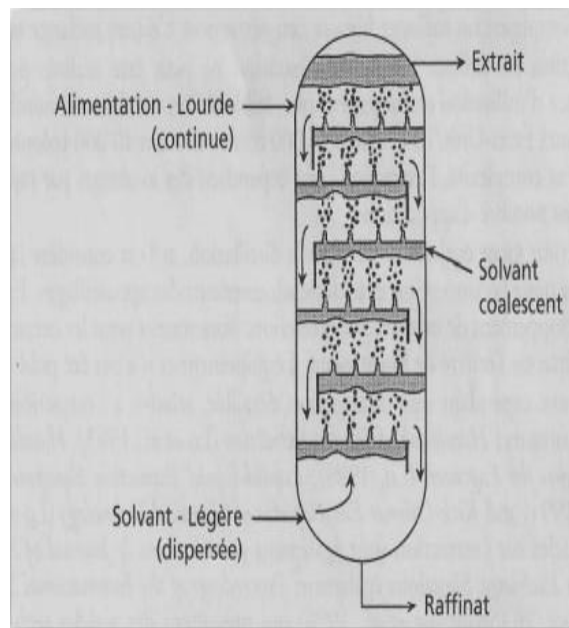


Figure I.2 : Colonne d'extraction à plateaux perforés

I.2. Principe de l'extraction :

Généralement, on met en contact intime une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer ou solutés avec une seconde phase liquide appelée solvant qui

extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat [1,2].

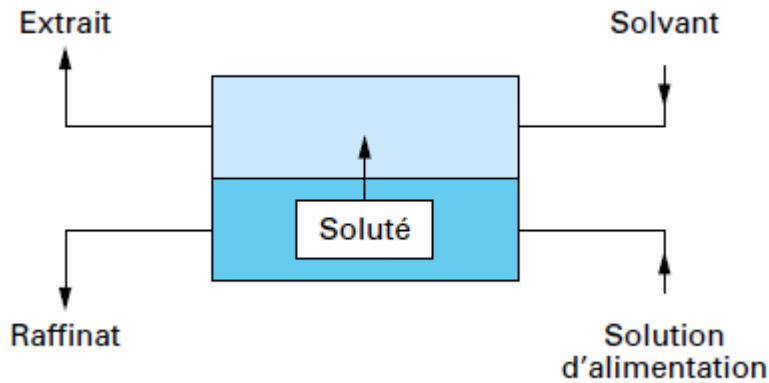


Figure I.3 : Schéma de Principe de l'extraction liquide-liquide

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

- Etape 1 : 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 dans le solvant.

À l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, est appelé coefficient de distribution ou partage.

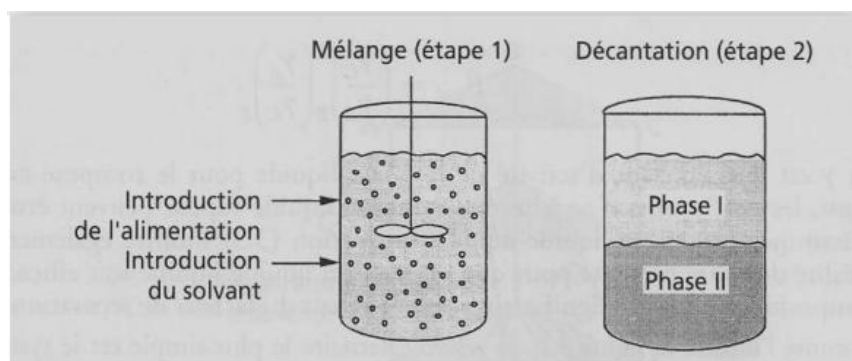


Figure I.4 : Etapes pour la détermination de l'équilibre liquide-liquide

- Etape 2 : Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces, force centrifuge, champ électrique, etc.

L'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans l'industrie au même titre que d'autres techniques de séparation dont la distillation, l'échange d'ions, la précipitation et plus récemment les techniques membranaires. Ce sont les industries nucléaires et pharmaceutiques qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940-1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique au cours des années 1955-1965. C'est à partir de 1960 qu'elle a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées (cuivre, uranium, gallium, terres rares, etc.)

Actuellement, ce procédé de séparation des constituants d'un mélange et/ou de concentration est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour :

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- La séparation d'azéotropes eau-acides minéraux ;
- La séparation de composés thermosensibles ou instables ;
- La séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines ;
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique).

L'application industrielle de l'extraction liquide-liquide passe par l'exploitation des connaissances relevant de domaines traditionnels et divers du génie chimique, thermodynamique et cinétique de l'échange de matière, hydrodynamique, résistance et corrosion des matériaux sous contraintes [1,2].

I.3. Considérations générales :

Le système le plus simple que l'on puisse rencontrer dans l'extraction liquide-liquide est le système ternaire où un seul soluté se partage entre deux liquides peu ou pas miscibles, ce système est totalement défini au moyen d'un diagramme tridimensionnel. Ainsi la théorie et la pratique de l'extraction se réfèrent à ce type de système [3].

I.3.1. La température de dissolution :

L'extraction n'est possible que si le mélange solvant-diluant donne naissance à deux phases liquides non miscibles. Cette condition est satisfaite en choisissant le temps opérationnel et le rapport solvant / diluant est lié à la température de façon qu'à partir d'une certaine valeur de celle-là, il ne puisse exister qu'une seule phase.

Les petites quantités du solvant se dissolvent complètement dans la charge au fur et à mesure de l'augmentation du taux de solvant se donne une deuxième phase c'est à dire une phase de charge n'est pas dissoute dans le solvant (à température constante) après un certain taux la charge sera dissoute complètement dans le solvant.

L'augmentation de la température du procédé augmente la solubilité de l'hydrocarbure dans le solvant, pour chaque proportion du solvant à la fraction donnée il existe une température à laquelle ce produit aura une solubilité complète, cette température s'appelle la température critique de dissolution (TCD) ou température critique de miscibilité (TCM) [4].

I.3.2. Equilibre isotherme entre phases liquides :

La mise en contact parfait d'un solvant est une charge constituée par le soluté et le diluant donne deux phases en équilibre, on appelle :

- Soluté : le constituant de la charge le plus soluble dans le solvant.
- Extrait : la phase riche en solvant et qui est riche en Soluté.
- Raffinat : la phase riche en inerte (diluant) et qui est pauvre en Soluté [2,5].

I.3.3. 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. En considérant les deux phases dans l'ordre extrait et raffinat, le coefficient de partage se définit comme le rapport des concentrations du soluté B entre deux solvants non miscibles A et S.

$$K_B = Y_B / X_B \quad (I.1)$$

Y_B et X_B sont respectivement les teneurs (massiques ou molaires) en soluté de l'extrait et du raffinat. Les titres sont déterminés en fonction de la présence du solvant dans la phase considérée [3].

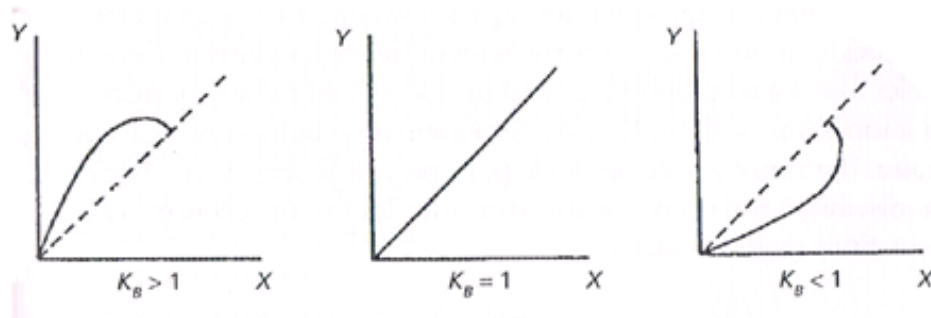


Figure 1.5 : Types de coefficient de distribution

I.3.4. 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 [3].

$$\alpha = K_B/K_A \quad (I.2)$$

I.4. Représentation d'équilibre :

De tels systèmes ternaires sont représentés par des triangles, soit équilatéraux, dont les cotés sont gradués en fraction massique/ou molaire des constituants, soit par des triangles isocèles dont les cotés de l'angle droit sont gradués en fraction massique des constituants. Les sommets du triangle correspondant au corps pur, les points se trouvant sur les côtes correspondant aux systèmes binaires, les points à l'intérieur du triangle correspondant au mélange ternaire [4].

I.4.1. Lecture des diagrammes ternaires :

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituants A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux. Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle, on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0% et 100%) A-B, B-C, A-C chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C s'agit donc de

positionner le point représentatif de la proportion de chaque constituant sachant que $\% A + \% B + \% C = 100 \%$. La figure (1.6) rappelle les règles de lecture du diagramme.

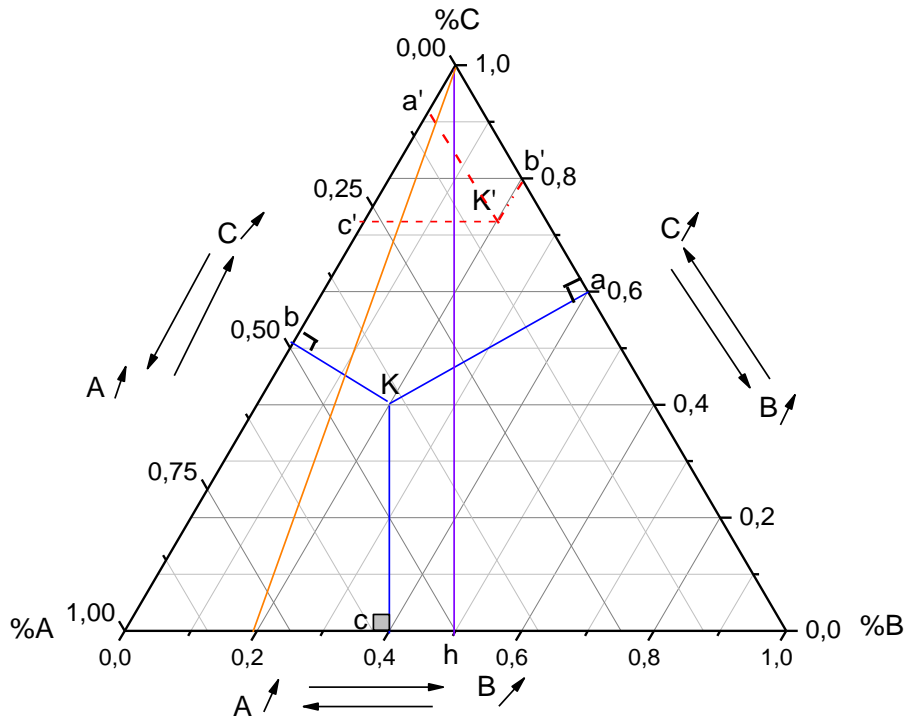


Figure I.6 : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations différentes manières

1- Pour un mélange ternaire (K, la somme des distances perpendiculaires aux cotés

$K_a + K_b + K_c$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC. La hauteur Ch représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100% de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

$$\%A = K_a = 40\% \text{ A, } \%B = K_b = 20\% \text{ B, } \%C = K_c = 40\% \text{ C}$$

$$\text{Soit } Ch = 100\% = K_a + K_b + K_c = 1$$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage du constituant du sommet opposé à ce côté.

2-On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire K' en traçant les parallèles à chaque côté du triangle. La somme des trois segments obtenus sur les côtés du triangle $Ca' + Cb' + Ac'$ est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC :

$CA = Ca' + a'c' + c'A$, soit $CA = CB = AB = 100\% = Ca' + Cb' + Ac'$ et les fractions de Chaque constituant sont : $\%A = Ka' = 10\% A$, $\%B = Kb' = 20\% B$, $\%C = Ac' = 70\% C$

3-Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20% de B. Si à ce binaire on rajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC. Lorsque la quantité de C augmentera le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C. En tout point de la droite la proportion A/B restera inchangée et égale à 4.

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique...etc [4].

I.4.2. Types 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. On a les types de mélange suivants, figure (I.7) :

- Les trois constituants forment une phase homogène en toutes proportions;
- L'un des mélanges binaires présente une lacune (solubilité partielle) de miscibilité (type I);
- Deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité (type II);
- Les trois mélanges binaires présentent une lacune de miscibilité (type III) ;

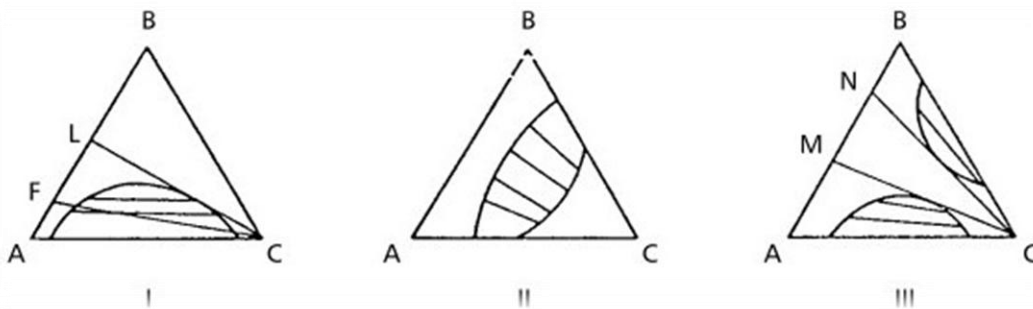


Figure I.7 : Types de systèmes ternaires

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, c'est le diagramme du

type I, sera considéré dans ce qui suit. Pour représenter le système, on utilise un diagramme isotherme étant donné que la solubilité varie avec la température et très peu avec la pression. Sur le diagramme de la figure (1.8), B est miscible en toutes proportions avec A et C, mais A et C ne sont pas totalement miscibles.

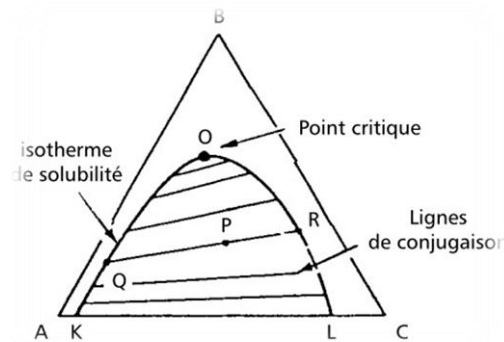


Figure I.8 : Diagramme isotherme

La courbe binodale (ou l'isotherme de solubilité) partage le diagramme en deux régions; en dessous de la courbe il y a un système ternaire à deux phases, en dessus le système est homogène. Dans la zone d'immiscibilité, si P est le point représentatif d'un système, les points Q et R représentant les compositions des deux phases sont fixés. La droite qui joint Q et R passe par P; on l'appelle ligne de conjugaison ou ligne d'équilibre. Les points Q et R sont dits points conjugués. Il existe un point limite O qui est à lui même son propre conjugué et que l'on l'appelle point critique.

Le tronçon KO, relatif à des phases riches en diluant, constitue en extraction liquide-liquide, le lieu des compositions des raffinats, alors que le tronçon OL, se rapportant à des phases riches en solvant, est le lieu des compositions des extraits.

La représentation d'un système à quatre constituants exige un diagramme spatial, par exemple tétraédrique. Pour les systèmes à plus de quatre constituants, une représentation graphique complète devient très difficile. En pratique, dans la plupart des cas, il est possible de grouper ces 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 [3].

I.5. Différentes méthodes d'extraction au solvant :

Il existe deux méthodes d'extraction au solvant ;

I.5.1. Extraction à courant parallèle :

Cette méthode à son tour se divise en deux techniques ;

I.5.1.1. Extraction simple contact (un étage) :

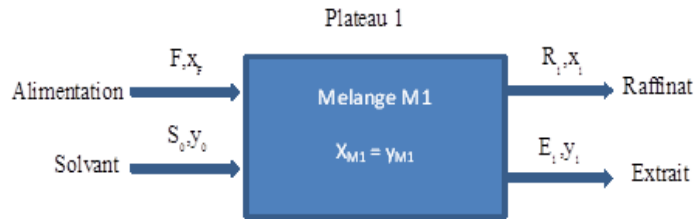


Figure I.9 : Schéma de l'extraction à un étage

I.5.1.2. Extraction à contact multiple :

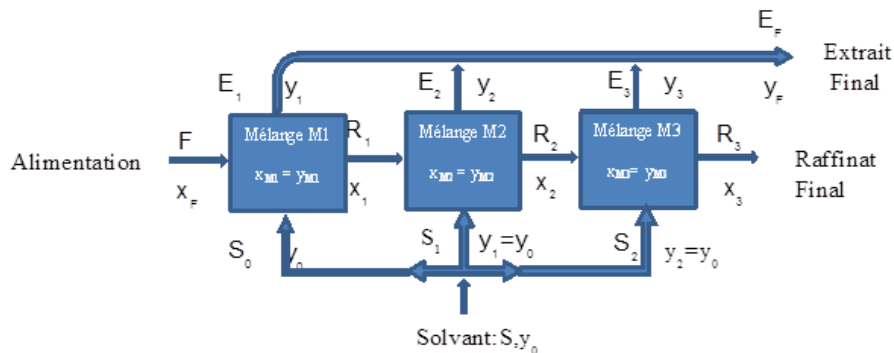


Figure I.10 : Schéma de l'extraction à trois étages

I.5.2 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 [4,5].

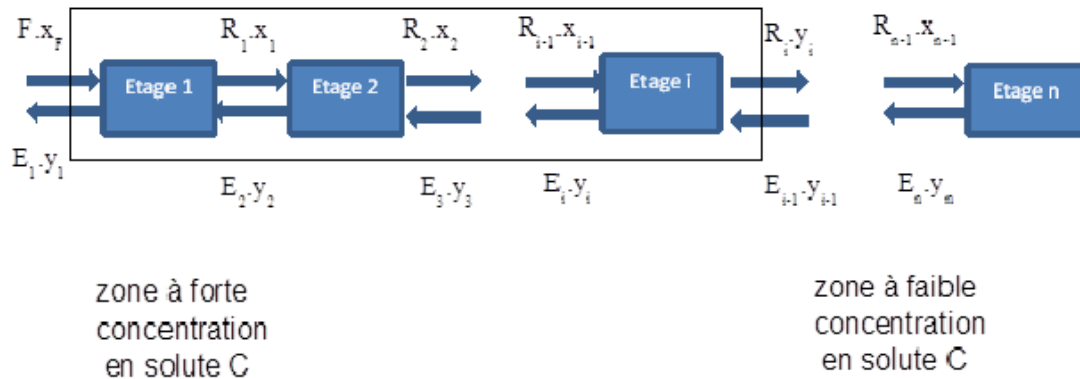


Figure I.11 : Schéma du principe de l'extraction continue à contre-courant

I.6. Facteurs influençant le procédé d'extraction :

Les principaux facteurs qui influent sur le procédé d'extraction sont :

- Solvant.
- La température.

L'extraction est bien effectuée si la substance à séparer est bien soluble dans le solvant, cette solubilité dépend du rapport solvant/charge et de la température du procédé [5,6].

I.6.1. Le solvant :

I.6.1.1. Le choix du solvant :

Le solvant est choisi de telle façon à former avec la charge un mélange de deux phases non miscibles et il doit non seulement permettre la séparation des produits mais aussi être utilisable aisément dans les extracteurs et être facilement séparable des produits dissous et son emploi doit être aussi économique que possible.

Donc l'extraction n'est possible que si le mélange solvant-charge donne naissance à deux phases liquide non miscible, cette condition est satisfaite en choisissant la température et le rapport solvant/charge appropriés.

L'augmentation du rapport solvant/charge diminue le rendement du raffinat et améliore sa qualité, mais les pertes de solvant et la consommation de l'énergie pour la régénération augmente.

De ce fait, le solvant doit répondre à un certain nombre de spécifications :

- Facteur du solvant caractérisant la séparation (solubilité, sélectivité).
- Facteur du solvant important pour le fonctionnement des appareils (masse volumique, viscosité, température).
- Facteur économique du solvant (il ne doit pas être coûteux, toxique, corrosif, instable... etc.) [5,6].

I.6.2 La température d'extraction :

Quand la température augmente la solubilité et le pouvoir solvant augmentent, par contre la sélectivité diminue, donc on doit chercher la température optimale d'extraction de façon à maximiser le prix de revient ou de façon à avoir un bon rendement. La température d'extraction dépend de la TCD du produit donné, elle doit être inférieure à cette dernière [6].

I.7. Nouveaux développements :

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

- L'utilisation de garnissages structurés, pour accroître la capacité de l'extracteur;
- Une nouvelle modélisation du transfert de masse et de l'hydrodynamique, pour prévoir les performances dans les colonnes à plateaux et à garnissage;
- Des contacteurs à membranes permettant des rapports solvant/alimentation plus faibles;
- Un nouveau logiciel, basé sur des méthodes de contribution de groupes, pour aider à la sélection du solvant [1].

I.7.1. Extraction par fluide supercritique :

Dans l'extraction par fluide supercritique (EFS), un fluide, comme par exemple, le dioxyde de carbone, à l'état supercritique est utilisé comme solvant. Le principe de l'extraction supercritique est le même que celui de l'extraction liquide-liquide. Plusieurs synthèses bibliographiques ont été écrites concernant ce procédé.

La non toxicité du dioxyde de carbone, accroît l'intérêt de l'extraction supercritique, les caractéristiques de transport dans les solvants supercritiques sont améliorées par rapport aux cas des solvants liquides car les solutés diffusent plus rapidement dans le fluide supercritique que dans le liquide. Les fluides supercritiques ont également des propriétés recherchées pour un solvant, notamment des coefficients de partage et des facteurs de séparation élevée.

Comme le solvant est à l'état supercritique, peut être récupéré à l'état gazeux simplement en réduisant la pression ou en faisant varier la température.

L'inconvénient majeur de l'extraction supercritique réside dans le fait que l'extracteur doit être maintenu à des pressions élevées, nécessaires pour assurer l'état supercritique du solvant. Contrairement à l'extraction liquide-liquide qui est pratiquée à une pression proche de la pression atmosphérique, l'extraction supercritique est mise en œuvre à des pressions de l'ordre de $68,90.10^5$ à $344,5.10^5$ Pa. Il en résulte un investissement financier et un coût opératoire plus élevés, ce qui constitue la raison essentielle pour laquelle l'extraction supercritique n'est pas largement adoptée dans de nombreux procédés industriels de séparation [1].

I.8. Références citées dans le chapitre I :

- [1] Jimmy. L .Humphrey. George E. Keller II. Industries techniques. Procédés de Séparation édition DUNOD.2001
- [2] Gerard COTE. Technique de l'Ingénieur. Opérations Chimiques Unitaires – Extraction liquide-liquide, J2760.2008.
- [3] Emilian KOLLER. Aide mémoire-Génie chimique-3ème édition Dunod, Paris, 2001, 2005, 2009 ISBN 978-2-10-05 4845 – 3
- [4] Pierre. Wuithier. Raffinage et Génie Chimique .Tome 1. Deuxième Edition Technique.1972.Paris. France
- [5] J.P.MOULIN, Génie des Procédés Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, Extraction liquide-liquide, Distillation, Tome 2, Ecole centrale, Paris, 2004-2005.
- [6] J.P.WAUQUIER, Le raffinage du pétrole, procédé de séparation, Edition Technip, Paris, 1998.

Chapitre II

Equilibres liquide-liquide

Chapitre II

Equilibres 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.

Ces interactions moléculaires dépendent de facteurs structuraux qui résultent de la forme et de la taille des molécules et de facteurs énergétiques liés aux forces de dispersion, forces électrostatiques. L'existence d'interactions au sein d'un mélange se traduit par un écart à l'idéalité dont l'importance est directement liée à la grandeur de ces interactions.

Il existe dans la littérature plusieurs méthodes de prévision des équilibres entre phases. Ces méthodes nécessitent la connaissance de données expérimentales sur des mélanges bien définies et l'utilisation d'un modèle pour passer de cette information limitée à un plus grand nombre de mélanges. Pour rendre plus efficaces et plus précises les applications de la thermodynamique moléculaire, il est nécessaire que le plus grand nombre de propriétés thermodynamiques soit pris en compte par le modèle théorique utilisé ; Cela nécessite en priorité des données expérimentales de différents types (données d'équilibre entre phases, chaleurs de mélange, capacités calorifiques...) obtenus avec la meilleure précision pour un certain nombre de systèmes clés. Il existe aussi une méthode, la contribution de groupes pour le calcul d'équilibre consiste en la combinaison, équation d'état-règle de mélange et l'hypothèse de base de ces méthodes est de décrire les interactions entre les groupes constitutifs de deux molécules. Ainsi, il existe grand nombre d'équations d'état qui ont été proposées pour prédire les équilibres entre phases.

En suite, 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 [1-5].

II.2. Approche thermodynamique :

II.2.1. Notion 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 [6].

II.2.1.1 Le diagramme de phases:

Un diagramme de phases est 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 [7].

II.2.2. Propriétés des systèmes :

Une propriété d'un système est une caractéristique du système qui dépend de son état, mais pas sur la manière dont l'état est atteint.

II.2.2.1. Propriétés intensives :

Ces propriétés ne dépendent pas de la masse du système, par exemple la température et la pression.

II.2.2.2. Propriétés extensives :

Ces propriétés dépendent de la masse du système, par exemple le Volume. Vastes propriétés sont souvent divisées en masse associée avec eux pour obtenir les intensives propriétés [8].

II.2.2.3. 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.

$$nM = M(T, p, n_1, n_2, \dots) \quad (\text{II.1})$$

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 [4,10].

II.2.3. Le potentiel chimique:

Les fonctions thermodynamiques ne dépendent pas seulement de la pression et de la température dans un système ouvert mais aussi de la variable nécessaire pour décrire la taille du système et sa composition. Le développement du second principe de la thermodynamique a conduit à attribuer une importance particulière à la fonction énergie libre. Ce point de vue sera confirmé quand on aura établi que l'énergie libre molaire partielle n'est autre que le facteur de tension qui règle les variations de composition, de même que la température règle les échanges de chaleur, par exemple. Le problème des équilibres de phases est exprimé mathématiquement par le biais du potentiel chimique " μ_i " d'un composant i qui est défini par Gibbs :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{K \neq i}} \quad (\text{II.2})$$

G : est l'énergie libre de Gibbs de la solution.

μ_i : enthalpie libre molaire partielle est appelée aussi potentiel chimique du constituant i.

Le potentiel chimique est donné sous forme intégrée par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (\text{II.3})$$

μ_i^0, f_i^0 sont respectivement, le potentiel chimique et la fugacité à l'état standard, le rapport $\frac{f_i}{f_i^0}$ est appelé activité a_i du constituant i [9].

II.2.4. Fugacité:

Gilbert Lewis introduisit la notion de fugacité en 1900 et 1901 qui décrit l'écart de comportement d'un corps réel, pur ou en mélange, par rapport au même corps à l'état de gaz parfait pur. Cette notion se révéla efficace dans son application pour les gaz, mais les équations d'état représentant assez mal les phases liquides, Lewis introduisit plus tard (1923) la notion d'activité chimique plus spécialement employée pour les phases condensées (liquide ou solide).

La variation isotherme à composition constante du potentiel chimique d'un corps i pur ou en mélange en fonction de la pression est donnée par la relation [10]:

$$d\mu_i = RT \ln f_i \quad (\text{II.4})$$

II.2.4.1. Coefficient de fugacité:

Le coefficient de fugacité exprime l'écart entre le potentiel chimique μ_i d'un corps dans un mélange réel et le potentiel chimique μ_i de ce corps en mélange de gaz parfaits de même composition, aux mêmes pression et température, il est adimensionnel [10].

II.2.5. Activité et Coefficient d'activité:

La notion d'activité chimique exprime en thermodynamique l'écart entre les propriétés d'une espèce chimique dans un mélange réel par rapport aux propriétés de ce même corps dans un état standard. La notion d'activité est surtout employée pour la représentation des phases condensées (liquide et solide). De nombreux modèles de coefficient d'activité ont été développés pour les phases liquides, avec comme état standard les corps liquides purs.

L'équation (II.4), qui définit l'énergie de Gibbs molaire partielle du composant i dans un mélange peut être intégrée à une température et pression constante pour le passage de l'état pur du composant i , à l'état en solution à une fraction molaire arbitraire x_i on obtient :

$$G_i^E = RT \ln (f_i/x_i f_i^0) = RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.5})$$

Le rapport $(f_i / x_i f_i)$ sans dimension est défini comme le coefficient d'activité du composé i dans la solution et représenté par le symbole γ_i [4,10].

II.3. Les équations d'Etats :

II.3.1. Introduction:

De par leur origine historique et par la prédominance historique de la pétrochimie en Génie Chimique, les équations d'état jouent un rôle important dans la conception des unités de Génie des Procédés.

Les articles se développent fortement dans la littérature et les revues sont nombreuses. Sans intention d'exhaustivité, cette partie présente le développement d'équations d'état qui ont le plus marqué la discipline du génie des procédés. L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En effet, depuis que Van der Waals en 1873 a proposé sa très célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications a vu le jour. Avec le développement de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une grande précision permettant d'améliorer la conception des procédés de génie chimique tels que la distillation, l'absorption, etc.

Néanmoins, ce n'est que pour les gaz qu'on a mis ces relations sous une forme assez précise, non seulement en partant des données expérimentales concernant les paramètres P , V , T , mais aussi grâce à des considérations théoriques sur la constitution des atomes, des molécules et des interactions qui restent faibles dans le cas des gaz .

En général, une équation d'état est développée initialement pour les substances pures et elle s'écrit sous la forme : $f(T, P, X, V) = 0$ Où X représente la composition ou la fraction molaire ; et $X = 1$ pour un corps pur [11,12].

Toute équation d'état doit vérifier le critère suivant aux coordonnées critiques, $(T=T_C ; P=P_C, \text{ et } V=V_C)$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_C} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_C} = 0 \quad (\text{II.6})$$

II.3.2. L'équation d'état du gaz parfait – loi des états correspondants:

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfait découlant de la loi de Boyle-Mariotte :

$$Pv = RT \quad (II.7)$$

v : c'est le volume molaire du gaz.

Nous avons aussi vu que la thermodynamique statistique permet d'établir cette loi en séparant les contributions cinétique et potentielle de l'énergie du système et en faisant la simple hypothèse que l'énergie d'interaction entre les molécules est nulle.

Pour un gaz réel, on peut décrire commodément les écarts par rapport à l'état parfait en introduisant un facteur de compressibilité Z ,

$$Pv = ZRT \quad (II.8)$$

Van der Waals a constaté que le facteur de compressibilité pour des fluides simples avec des molécules sphériques comme les gaz rares et le méthane ne dépend que des paramètres réduits T_r et P_r définis de la manière suivante :

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad \text{et} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

T_c et P_c sont la température critique et la pression critique respectivement.

Alors, toutes les substances ayant les mêmes coordonnées réduites (T_r , P_r) auront forcément le même facteur de compressibilité Z , c'est la loi des états correspondants. Cependant, pour des molécules non sphériques, on a constaté qu'il y a une déviation par rapport à la loi des états correspondants, d'où la nécessité d'introduire un troisième paramètre qui tient compte du non sphéricité de la molécule. Plusieurs types de paramètres ont été proposés dont le facteur de compressibilité critique Z_c par Meissner et Seferian et le paramètre α_c proposé par Reidel, mais celui qui a connu le plus grand succès est le facteur acentrique de Pitzer ω défini par :

$$\omega = -(\text{Log}P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7} - 1 \quad (II.9)$$

Avec $P_r^{\text{sat}} = \frac{p^{\text{sat}}}{P_c}$

Le facteur de compressibilité s'exprime alors par la relation suivante :

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega \cdot Z^{(1)}(T_r, P_r) \quad (\text{II.10})$$

Le premier terme de cette égalité ($Z^{(0)}$) représente le facteur de compressibilité pour une molécule sphérique, alors que $Z^{(1)}$ exprime la déviation par rapport à la sphéricité idéale de la molécule [12,13].

II.3.3. Les équations d'état dérivées du développement du Viriel:

Plusieurs équations d'état empiriques ont été proposées, mais la seule qui reste fondée sur des bases théoriques solides est l'équation du Viriel. Cette équation est un développement en série de puissance du facteur de compressibilité autour du point où fluide réel et gaz parfait se confondent, ce qui correspond à une masse volumique nulle. On écrira alors :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (\text{II.11})$$

Les coefficients B, C, ... sont appelés respectivement second, troisième, ... coefficient du Viriel et sont associés respectivement aux interactions deux à deux, trois à trois, Pour un fluide pur, les coefficients du Viriel ne dépendent que de la température. On peut également définir un développement en pression sous la forme :

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (\text{II.12})$$

Donc les paramètres sont liés aux coefficients du Viriel par des relations dont nous ne citons que les deux premières :

$$B' = \frac{B}{RT} \quad \text{et} \quad C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2}$$

Ces développements en série ne sauraient être considérés comme une équation d'état, puisqu'ils comportent un nombre infini de termes dont la valeur est inconnue et la sommation impossible. Par contre, leur troncature a donné naissance aux

équations d'état du Viriel, que l'on caractérise par l'ordre de la troncature et par la nature du développement dont elles sont dérivées, selon qu'il soit en volume ou en pression [14,15].

II.3.4. Les équations d'état cubique:

L'équation des gaz parfaits n'est utilisable que dans un domaine de pression restreint (basses pressions), pour cette raison cette équation a été modifiée sous la forme proposée par Hirn :

$$(P + \pi)(v - b) = RT \quad (\text{II.13})$$

b est appelé covolume représente la part du volume molaire qui n'est pas réellement disponible à cause de la présence d'autres molécules, et π est un terme correctif de pression dû à l'attraction mutuelle des molécules, appelé pression interne.

La première équation d'état a fourni une description quantitative des deux phases vapeur et liquide et une prédiction de la transition entre phases est celle de Van der Waals en 1873 qui a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire, d'où son équation d'état :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \text{Van der Waals} \quad (\text{II.14})$$

$$\text{Ou } P = \frac{RT}{(v-b_i)} - \frac{a_i}{v^2} \quad (\text{II.15})$$

Les deux paramètres a_i et b_i , sont caractéristiques du corps pur considéré, sont constants et sont exprimés comme suit:

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad (\text{II.16})$$

$$b_i = \Omega_b \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Avec } \Omega_a = \frac{27}{64} \quad ; \quad \Omega_b = \frac{1}{8}$$

Cette équation nécessite la connaissance des deux coordonnées critiques du corps pur i , la température critique ($T_{C,i}$) et la pression critique ($P_{C,i}$). Elle comprend un terme de répulsion qui prend en compte le volume des molécules par l'intermédiaire du paramètre b (covolume) et un terme d'attraction qui dépend du paramètre a .

Le terme équation d'état cubique vient du fait que le volume v est élevé aux puissances de 1, 2 et 3 dans cette équation. La majorité des équations à deux paramètres peuvent être exprimées comme suit:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} + \frac{a}{v^2 + Ubv + wb^2} \quad (\text{II.18})$$

Où U et w sont des constantes pouvant prendre des valeurs entières dans l'intervalle $[0, 2]$

Les paramètres a et b dépendent des forces d'attraction et de répulsion, respectivement, qui existent entre les molécules. Le paramètre b est connu comme le covolume, et les deux paramètres sont calculés à partir des propriétés critiques des corps purs, comme montré dans la section suivante.

Une expression équivalente à l'équation (II.15) peut être exprimée comme suit: [16]

$$Z^3 - (1 + b' - Ub')Z^2 + (a' + wb'^2 - Ub' - Ub'^2)Z - a'b' - wb'^2 - wb'^3 = 0 \quad (\text{II.19})$$

Avec Z étant le facteur de compressibilité et

$$a' = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{et} \quad b' = \frac{bP}{RT}$$

II.3.4.1. L'équation d'état de Redlich et Kwong :

Redlich et Kwong ont proposé en 1949 une nouvelle équation d'état comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de Van Der Waals et une dépendance du paramètre a par rapport à la température. Notons que cette modification du terme d'attraction effectuée par Redlich et Kwong ne modifie en rien le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de Van Der Waals, les deux paramètres requis sont la température critique ($T_{C,i}$) et la pression critique ($P_{C,i}$) du corps pur i . Cette équation peut s'écrire de la manière suivante:

$$P = \frac{RT}{(v-b_i)} - \frac{a_i(T)}{v(v+b_i)} \quad (\text{II.20})$$

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i} \sqrt{T_{r,i}}} \quad (\text{II.21})$$

$$b_i = \Omega_b \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad (\text{II.22})$$

$$\Omega_a \approx 0.42748 \quad \Omega_b = 0.08664 \quad \text{et} \quad T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$$

Cette équation représente une amélioration sensible de celle de Van der Waals, notamment concernant les masses volumiques calculées. Elle fut considéré, au moins pour les corps purs, comme la plus performante jusqu'au début des années 1970. Le mérite de ces auteurs fut de montrer la voie à suivre pour améliorer l'équation de Van der Waals. Cependant, les pressions de vapeur des corps purs restent mal calculées et les résultats liés au calcul d'équilibre liquide-vapeur de systèmes multi-composants ne sont pas toujours satisfaisants [13,16].

II.3.4.2. La modification de Soave :

Soave proposa en 1972 une nouvelle modification de la fonction $a(T)$ en partant de ses constatations. Considérant l'amélioration dans le calcul de la pression des équilibres liquide-vapeur des mélanges, Soave s'attacha à déterminer une nouvelle fonction $a(T)$ tout en conservant le covolume. Ses travaux conduisirent à l'expression suivante de la fonction $a(T)$:

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} + [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 f \quad (\text{II.23})$$

$$\Omega_a \approx 0.42748$$

$$f_\omega = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2 \quad (\text{II.24})$$

Le paramètre, introduit par Soave, est spécifique du constituant considéré puisqu'il dépend du facteur acentrique (ω_i) du corps pur. L'introduction du facteur acentrique par Soave ajoute donc un troisième paramètre (ω_i) aux deux premiers ($T_{c,i}$ et $P_{c,i}$) qui intervenaient tant dans l'équation d'état de van der Waals que dans l'équation originale de Redlich et Kwong. Depuis les travaux de Soave, l'utilisation des

équations d'état à trois paramètres ($T_{C,i}$, $P_{C,i}$ et ω_i) s'est généralisée tandis que les équations à deux paramètres ne sont plus abordées que d'un point de vue académique.

La modification de Soave entraîna une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs mais ne conduisit pas à une nette amélioration du calcul de la densité des phases liquides, vu que cela n'était pas le but qu'il s'était fixé.

Depuis les travaux de Soave, les calculs d'équilibres liquide-vapeur à l'aide de cette équation (combinée à différentes règles de mélange) se sont généralisés. L'équation d'état dite Soave-Redlich-Kwong (SRK), définie par la relation (II.23) est encore actuellement l'une des équations d'état les plus utilisées [16].

II.3.4.3. L'équation d'état de Peng et Robinson:

Bien que l'équation d'état SRK ait montré de nets progrès réalisés, elle présente l'inconvénient d'un calcul peu satisfaisant de la densité des phases liquides.

Partant de ce fait, Peng et Robinson développèrent en 1976 une nouvelle équation d'état, désignée par l'abréviation PR76. Dans cette équation, le terme attractif de l'équation d'état de Van der Waals est une nouvelle fois modifié et la fonction $a(T)$ est dépendant du facteur acentrique comme c'est le cas dans l'approche de Soave.

L'équation proposée est de la forme:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a_i(T)}{v(v+b_i)+b_i(v-b_i)} \quad \text{Peng-Robinson} \quad (\text{II.25})$$

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} + [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad (\text{II.26})$$

$$\text{Avec } f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (\text{II.27})$$

$$b_i = \Omega_b \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}}$$

$$\Omega_a = 0.457235529 \quad ; \quad \Omega_b = 0.0777960739 \quad (\text{II.28})$$

D'une manière générale, cette nouvelle équation d'état, sans être parfaite, conduit à un meilleur calcul des pressions de vapeur des corps purs que l'équation SRK mais surtout à une meilleure représentation des équilibres liquide-vapeur pour de

nombreux mélanges [17,20,21].

II.3.4.4. L'extension de 1978 :

La forme définitive de l'équation d'état de Peng et Robinson fut fixée en 1978. Celle-ci est désignée par l'abréviation PR78. En fait, PR78 constitue plus une extension de PR76 qu'une modification de cette dernière. En effet, l'expression (II.27) concernant le calcul du paramètre f_ω en fonction du facteur acentrique ne fournit des valeurs correctes que pour des constituants relativement légers, typiquement du méthane au décane inclus. Pour cette raison, Peng et Robinson ont donc ajouté une seconde expression du paramètre f_ω en fonction du facteur acentrique du constituant considéré. Ils recommandent l'utilisation de la première expression pour des corps purs dont le facteur acentrique est inférieur ou égale au facteur acentrique du décane et de seconde pour les constituants dont le facteur acentrique est strictement supérieur à celui du décane. L'expression (II.27) devient donc :

$$\text{Si } \omega \leq 0.491 \quad f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (\text{II.29})$$

$$\text{Si } \omega > 0.491 \quad f_\omega = 0.379642 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3 \quad (\text{II.30})$$

Les expressions (II.25), (II.29) et (II.30) définissent l'équation PR78. Au même titre que l'équation SRK, l'équation PR78 est restée jusqu'à nos jours très populaire. De nombreux types de calcul sont réalisés au moyen de ces deux équations, de l'estimation des propriétés des corps purs à la description des systèmes multi composants complexes. Tout comme SRK, PR78 est une équation d'état cubique à trois paramètres et son utilisation nécessite la connaissance des propriétés critiques du corps pur (T_C et P_C) et de son facteur acentrique (ω) [15,18,19].

Equation	U	w	b	a
Van Der Waals(VDW)	0	0	$\frac{RT}{8P_c}$	$\frac{27R^2T_c^2}{28P_c}$
Redlich-Kwong (RK)	1	0	$\frac{0.08644RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c T^{1/2}}$
Soave (RKS)	1	0	$\frac{0.08644RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_r})]^2$ $f_\omega = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$
Peng-Robinson (PR76)	2	-1	$\frac{0.0788RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_r})]^2$ $f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$
Peng-Robinson (PR78)	2	-1	$\frac{0.0788RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_r})]^2$ Si $\omega \leq 0.491$ $f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$ Si $\omega > 0.491$ $f_\omega = 0.379642 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3$

Tableau : II.1 : Les paramètres de a et b pour un corps pur [14].

II.4. Les règles de mélange :

Les paramètres a et b des équations d'état ci-dessus pour un corps pur, sont évalués à partir des propriétés critiques de ce corps pur (méthode de calcul de Soave (1972) et en conséquence, à T et P fixés, le seul paramètre restant est v qui est déterminé par résolution numérique de l'équation cubique. Cependant lorsque ces équations d'état sont appliquées à la prédiction d'équilibre ou de calcul de propriétés thermodynamiques de mélanges, les paramètres a et b deviennent des paramètres de mélange. Leur détermination passe donc par l'application d'une règle de mélanges adéquate, qui doit tenir compte, non seulement des caractéristiques des composés mis en jeu, mais également de la composition du mélange ainsi que des interactions qui existent entre les composés au sein de ce même mélange. L'utilisation des règles de mélanges revient à considérer que le mélange de

composition donnée, se comporte comme une substance pure hypothétique, ce qui conduit à appeler ce type de modèle "modèle à un fluide".

Il existe plusieurs différents types de règles de mélange où la plus répandue est sans doute la règle de mélange conventionnelle où règle de van der Waals ou encore quadratique [13].

II.5. Les équilibres thermodynamiques de phases :

II.5.1. Introduction:

En thermodynamique, un système thermodynamique est en équilibre thermodynamique quand il est à la fois en équilibre thermique, mécanique et chimique. L'état local d'un système en équilibre thermodynamique est déterminé par les valeurs de ses paramètres intensifs, comme la pression ou la température. Plus spécifiquement, l'équilibre thermodynamique est caractérisé par le minimum d'une potentielle thermodynamique, comme l'énergie libre de Helmholtz pour les systèmes température et volume constants, ou l'enthalpie libre de Gibbs pour les systèmes à pression et température Constantes [10].

II.5.2. Notion de variance et règle de phase:

La variance, ou le degré de liberté, d'une phase uniforme, c'est le nombre maximum de grandeurs d'état intensives dont on peut imposer arbitrairement la valeur. Ce choix permet d'attribuer le rôle de variables indépendantes à certaines grandeurs d'état intensives.

La variance v , ou degré de liberté, d'un système hétérogène à plusieurs constituants, se calcule en appliquant la règle des phases :

$$v = C + 2 - n \tag{II.31}$$

n est le nombre de phases (solide, liquide, vapeur) et c le nombre de constituants indépendants, qui se calcule comme suit :

$$c = k - r \tag{II.32}$$

k est le nombre de constituants et r , le nombre de réactions particulières entre ces constituants (équilibres chimiques et/ou relations stœchiométriques) [9,13].

II.5.3. Les conditions d'équilibre:

Généralement, pour n'importe quel constituant i du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre deux phases 1 et 2 est donnée par l'égalité des températures, des pressions et des potentiels chimiques des constituants de chacune des phases [9] :

$$T_1=T_2 \quad (II.33)$$

$$P_1=P_2 \quad (II.34)$$

$$\mu_i^I(T, P, x_i^I) = \mu_i^{II}(T, P, x_i^{II}) \quad (II.35)$$

II.5.4. Les équilibres liquide-vapeur :

L'approche la plus simple est de supposer le système comme idéal où d'une façon générale pour un mélange liquide, la miscibilité entre les différents constituants doit être totale (miscibilité en toutes proportions). En d'autres termes, Le modèle de la solution idéale s'applique d'autant mieux que les constituants ont des structures chimiques voisines. Mathématiquement, ceci permet d'utiliser les lois simples de Raoult et de Dalton qui lient les compositions des phases liquide et vapeur. Donc pour un système binaire et à une température T fixée, on peut écrire :

$$P_A = x_A P_A^0 \quad \text{et} \quad P_B = x_B P_B^0 \quad \text{Loi de Raoult} \quad (II.36)$$

$$P = P_A + P_B \quad \text{D'où} \quad y_A = \frac{P_A}{P} \quad \text{et} \quad y_B = \frac{P_B}{P} \quad \text{Loi de Dalton} \\ (II.37)$$

En combinant ces deux lois, On aura :

$$y_A = \frac{x_A P_A^0}{P} \quad \text{et} \quad y_B = \frac{x_B P_B^0}{P}$$

En réalité, le mélange idéal n'est qu'un modèle très approximatif et la grande majorité des mélanges s'écartent de celui ci d'autant plus que les structures chimiques sont différentes. Pour prendre en compte cette déviation à l'idéalité, un coefficient d'activité a été introduit et suivant l'importance de l'écart existant par rapport au modèle idéal, trois types de mélanges peuvent exister:

- a- Mélanges azéotropiques où les déviations sont faibles. Le mélange liquide est toujours miscible en toutes proportions.
- b- Mélanges homo azéotropiques où les déviations sont fortes mais le mélange liquide reste toujours miscible en toutes proportions.
- c- Mélanges hétéro azéotropiques où les déviations sont très fortes. Les deux composés n'ont qu'une faible affinité (constituants liquides partiellement miscibles) ou aucune affinité (constituants liquides totalement non miscibles) [9].

II.5.4.1. La condition d'équilibre liquide-vapeur:

Pour chaque constituant i du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique

entre phase est donnée par l'égalité des potentiels chimiques des phases qui se réduit, par définition de la fugacité, à l'égalité des fugacités dans chaque phase pour chaque constituant. Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur :

$$f_i^V = f_i^L \quad (\text{II.38})$$

Principe de Le Châtelier : « Toute modification d'un des facteurs déterminant l'état d'un système en équilibre provoque un déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré » [20].

II.5.4.2. Les différentes représentations des équilibres liquide-vapeur:

Selon les conditions du système considéré, différentes représentations des équilibres liquide-vapeur peuvent avoir lieu, engendrant différents diagrammes d'équilibre vapeur-liquide, qui sont décrits comme suit :

- 1- Diagramme isotherme où à une température fixée, les variations de pression en fonction de x_B et y_B sont représentées comme illustré par la figure II.1 ;
- 2- Diagramme isobare où à une pression fixée P , on représente les variations de température en fonction de x_B et y_B , comme montré dans la figure . Dans ces conditions aussi on peut représenter les variations de y_B en fonction de x_B , (les deux fractions molaires étant prises à la même température), tel que montré dans la figure II.2 [21].

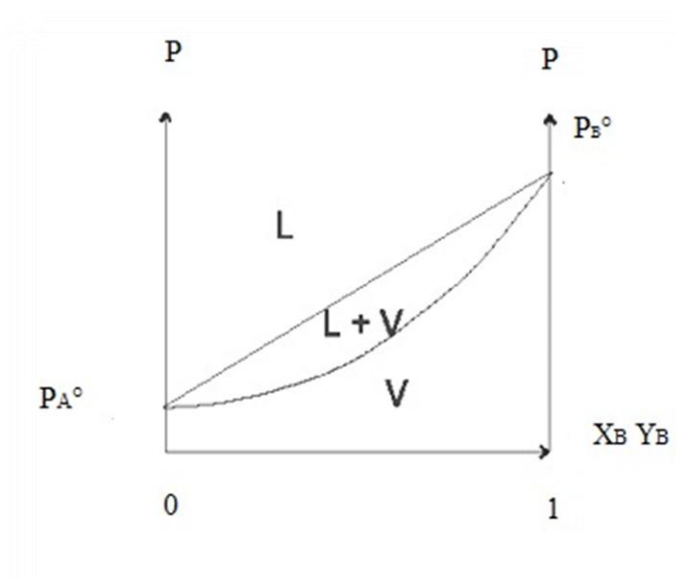


Figure II.1 : Diagramme isotherme

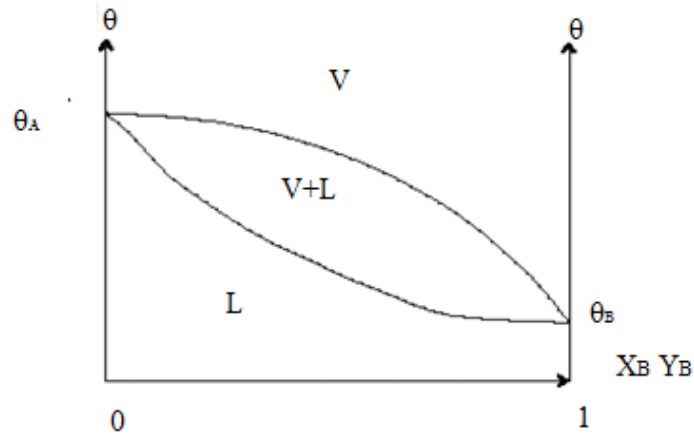


Figure II.2 : Digramme isobare.

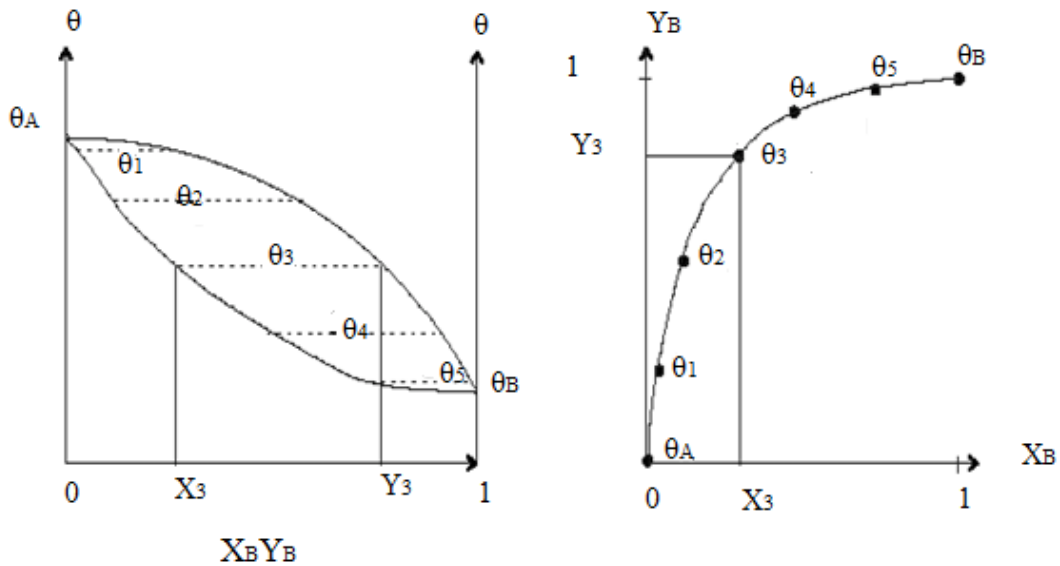


Figure II.3 : Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur

II.5.4.3. Calcul des équilibres liquide-vapeur:

Le calcul des équilibres de phase des systèmes à plusieurs constituants est basé sur le concept de potentiel chimique dû à J. W. Gibbs. Il démontra qu'à l'équilibre, les potentiels chimiques de chaque constituant sont, comme la température et la pression, égaux dans toutes les phases en présence. L'intérêt du potentiel chimique est le fait de pouvoir relier ses variations dans chaque phase à celles des variables mesurables expérimentalement. On utilise

pratiquement une autre grandeur dérivée du potentiel chimique et introduite par G. N. Lewis, la fugacité qui exprime la tendance d'un soluté à s'échapper d'une solution, mais qui tout en gardant les mêmes propriétés fondamentales que le potentiel chimique a l'avantage d'avoir la dimension d'une pression et d'être, pour les corps purs sous pression modérée, voisine de la pression en phase vapeur et de la tension de vapeur en phase liquide. Les conditions d'équilibre entre deux phases s'écrivent donc comme suit [22] :

$$f_i(1) = f_i(2) \quad (i = 1, 2, \dots, N_c) \quad (\text{II.39})$$

$f_i^{(j)}$ désignent la fugacité du constituant i dans la phase j .

II.5.4.3. Fugacité en phase vapeur :

On se sert pour le calcul de la fugacité en phase vapeur f_i^V du coefficient de fugacité φ_i qui est défini par l'équation :

$$\varphi_i(T, P, y_i) = f_i^V(T, P, y_i) / P \cdot y_i \quad (\text{II.40})$$

y_i est la fraction molaire du constituant i en phase vapeur et P la pression.

Pour le calcul du coefficient de fugacité la thermodynamique classique fournit l'expression suivante [23]:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P (v_i - RT/P) dp \quad (\text{II.41})$$

v_i est le volume molaire partiel.

II.5.5. Équilibres liquide-liquide:

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

La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé. Comme pour la distillation, des données fiables concernant l'équilibre sont indispensables pour la conception et le dimensionnement des colonnes d'extraction. La détermination des caractéristiques de l'équilibre liquide-liquide est plus facile que celle

de l'équilibre liquide-vapeur. Malgré cela la quantité des données existantes concernant l'équilibre liquide-liquide est faible par rapport à celle qui est disponible pour l'équilibre liquide-vapeur [24,25] :

II.5.5.1 Conditions d'équilibre liquide-liquide:

Une interprétation de l'équilibre de phases liquide-liquide, peut être donnée à l'aide de la variation de l'énergie libre du mélange en fonction de la composition dont le calcul se fait selon le critère d'iso-activité. 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. 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 nombre de constituants N_c constitué de deux phases en équilibre I et II, l'énergie libre d'excès du système en fonction de la pression P , la température T et les compositions $(n_1, n_2, n_3, \dots, n)$ est donnée par l'expression suivante :

$$d(n.G)^I = (n.V)^I . dp - (n.S)^I . dT + \sum_{i=0}^N \mu_i^I . dn_i^I \quad (\text{II.42})$$

$$d(n.G)^{II} = (n.V)^{II} . dp - (n.S)^{II} . dT + \sum_{i=0}^N \mu_i^{II} . dn_i^{II} \quad (\text{II.43})$$

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

$$d(nG) = d(n.G)^I + d(n.G)^{II} \quad (\text{II.44})$$

$$d(n.G) = (nV). dp - (nS). dT + \sum_{i=0}^N \mu_i^I . dn_i^I + \sum_{i=0}^N \mu_i^{II} . dn_i^{II} \quad (\text{II.45})$$

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

$$d(nG)_{P,T} = 0 \quad (\text{II.46})$$

A l'équilibre T et P sont uniformes à travers tout le système et donc l'équation (II.45) devient:

$$\sum_{i=0}^N \mu_i^I . dn_i^I + \sum_{i=0}^N \mu_i^{II} . dn_i^{II} = 0 \quad (\text{II.47})$$

D'après un bilan de matière :

$$dn_i^I = -dn_i^{II} \quad (\text{II.48})$$

$$\sum_{i=0}^N (\mu_i^I - \mu_i^{II}) \cdot dn_i^I = 0 \quad (\text{II.49})$$

Et finalement la condition d'équilibre suivante est obtenue:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i = 1, 2, 3 \dots, N_c) \quad (\text{II.50})$$

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 (II.50) devient [20,26] :

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (\text{II.51})$$

Le potentiel chimique peut être considéré comme étant force motrice pendant le transfert de matière qui entraîne un équilibre de phases.

Le système d'équations (II.51) nous permet de conclure que l'état d'équilibre d'un système est atteint que quand le potentiel chimique de chacun des constituants est identique dans les deux phases.

Dans notre travail, le système d'équations (II.51) est la base de tous les calculs d'équilibre entre phases.

Pour l'équilibre ternaire, la fugacité dans les deux phases est égale et le système d'équation peut être obtenu :

$$f_1^I = f_1^{II} \quad (\text{II.52})$$

$$f_2^I = f_2^{II} \quad (\text{II.53})$$

$$f_3^I = f_3^{II} \quad (\text{II.54})$$

L'expression de fugacité d'un composant i dans la phase φ peut être écrite comme :

$$f_i^\varphi = f_i^{\text{Ri}} \gamma_i^\varphi X_i^\varphi \quad (\text{II.55})$$

Si nous considérons le même état de référence, les équations ci-dessus prennent les formes suivantes :

$$\gamma_1^I x_1^I = \gamma_1^{II} x_1^{II} \quad (\text{II.56})$$

$$\gamma_2^I x_2^I = \gamma_2^{II} x_2^{II} \quad (\text{II.57})$$

$$\gamma_3^I x_3^I = \gamma_3^{II} x_3^{II} \quad (\text{II.58})$$

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

$$x_1^I + x_2^I + x_3^I = 1 \quad (\text{II.59})$$

$$x_1^{II} + x_2^{II} + x_3^{II} = 1 \quad (\text{II.60})$$

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 et UNIQUAC.

II.5.5.2. Conditions de séparation de phases et calcul de l'équilibre liquide-liquide:

Le calcul des équilibres liquide-liquide est plus difficile que ce lui des équilibres liquide-vapeur. Dans ce paragraphe, le problème de la séparation de phases est abordé en montrant les différentes représentations de ces équilibres (mélanges binaires, ternaires et plus), par différents modèles de calculs pour spécifier les conditions de séparation des phases. Ensuite sont décrites les méthodes de calculs des compositions des phases en équilibre.

L'énergie libre de Gibbs due à la formation d'une mole de mélange à partir de N_c constituants purs à une température et pression donnée est la suivante :

$$G^m = \sum_i^{N_c} RTx_i \ln a_i \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II.61})$$

$$\ln a_i = \ln \gamma_i x_i$$

$$G^m = \sum_i^{N_c} RTx_i \ln x_i + \sum_i^{N_c} RTx_i \ln \gamma_i \quad (\text{II.62})$$

Donc on peut exprimer l'énergie libre de mélange comme suit :

$$G^m = G^{\text{id}} + G^E \quad (\text{II.63})$$

Avec

$$G^{\text{id}} = \sum_i^{N_c} RTx_i \ln x_i \quad \text{et} \quad G^{\text{E}} = \sum_i^{N_c} RTx_i \ln \gamma_i \quad (\text{II.64})$$

Donc 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 nulle pour ce genre de mélange, comme il est montré sur la figure II.4 :

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

-Il est de même pour les systèmes possédant un comportement modérément non-idéal où l'influence de la non-idéalité modérée, résidente dans le terme g^{E} va seulement modifier la forme de la concavité de l'énergie libre de mélange g^m , mais ne donne pas le changement du signe de la dérivée seconde.

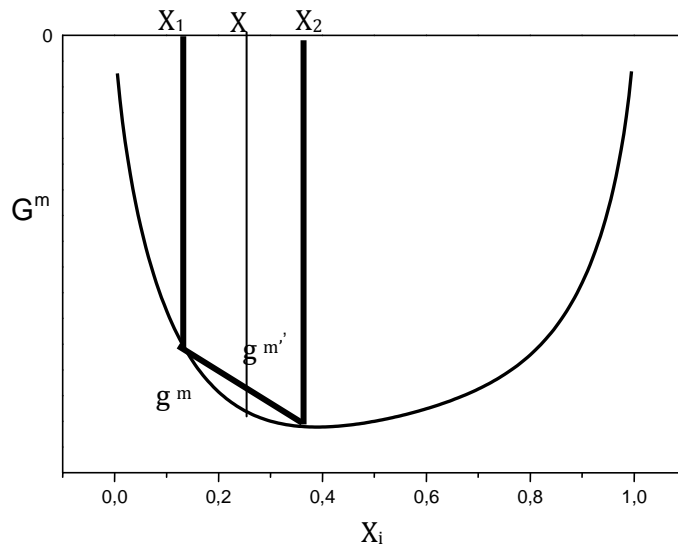


Figure II.4 : Représentation de G^m pour un mélange idéal

-Pour les systèmes fortement non-idéaux, l'allure de la courbe représentant g^m en fonction de la fraction molaire x , est représenté sur la figure II.5 [27] :

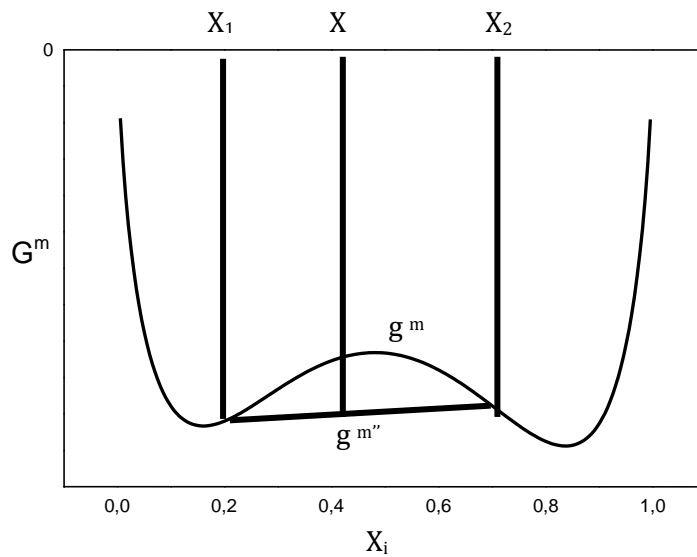


Figure II.5 : Représentation de G^m pour un mélange non idéal

II.5.5.3. Les différentes représentations des équilibres liquide-liquide :

II.5.5.3.1. Les systèmes binaires :

Il existe plusieurs représentations des systèmes binaires, qui sont regroupés sous quatre types montrés sur la figure II.6.

Les compositions des phases en équilibre dépendent de la température, le premier type est caractérisé par une température critique supérieure (figure a), le deuxième type est caractérisé par une température critique inférieure (figure b), le troisième type est caractérisé par une température critique supérieure et inférieure en même temps (figure c), le dernier type ne présente aucune température critique (figure d) [21].

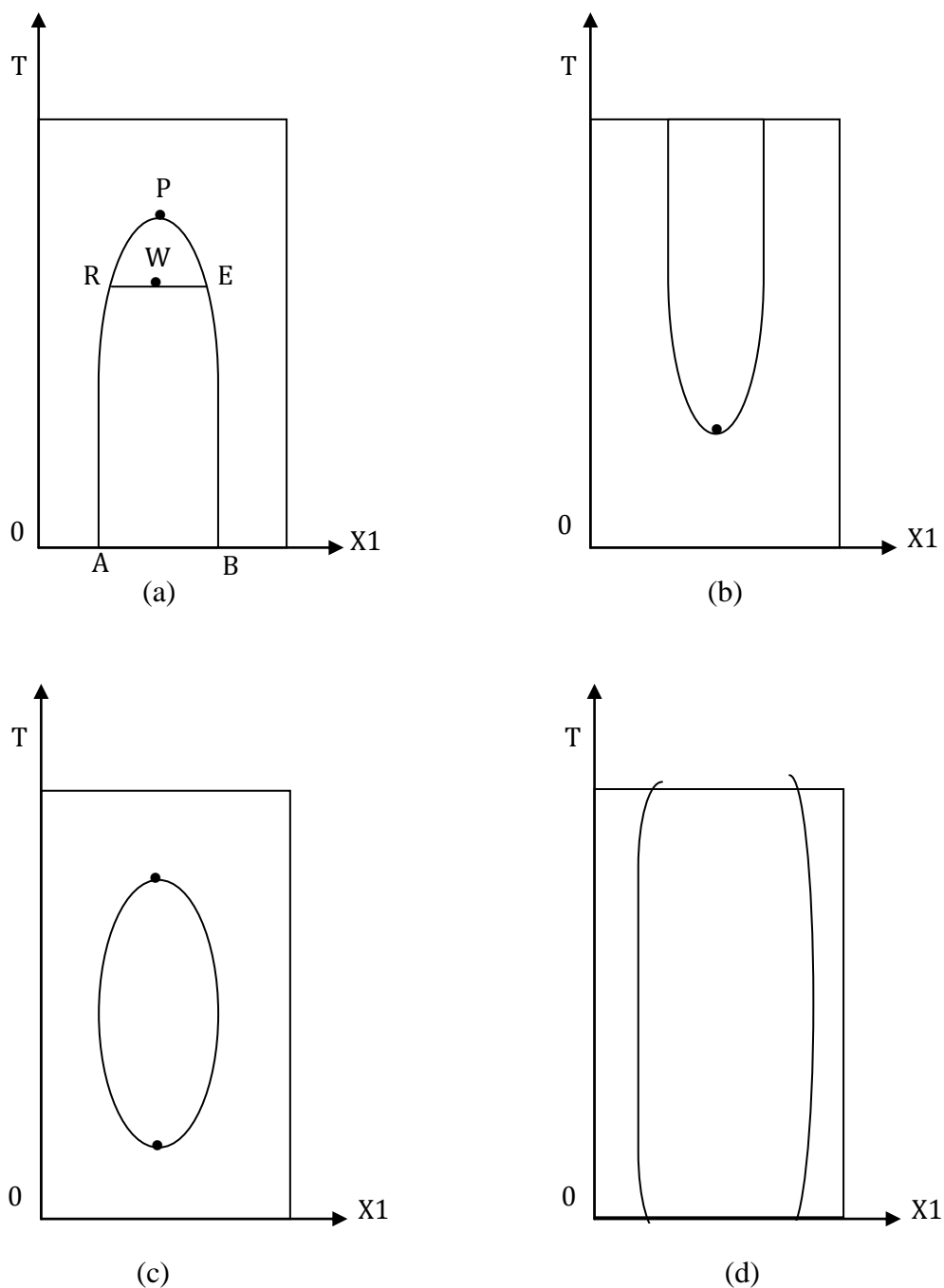


Figure II.6 : Types des systèmes binaires.

- (a) : UCST (Upper critical solution temperature)
- (b) : LCST (Lower critical solution temperature)
- (c) : UCST and LCST (Upper and Lower critical solution temperature)
- (d) : NCST (None critical solution temperature).

La température de solution critique supérieure, est la limite supérieure des températures auxquelles il y a séparation de phases. Au-dessus de cette température, les deux constituants sont totalement miscibles. Cette température existe car la plus grande agitation thermique des molécules conduit à une plus grande miscibilité des deux constituants.

Pour certains systèmes, il existe une température de solution critique inférieure, en dessous de laquelle ils se mélangent en toutes proportions et au-dessus de laquelle ils forment deux phases, l'eau et le triéthylamine en sont un exemple. Dans ce cas, à basses températures les deux constituants sont plus miscibles car ils forment un complexe faible, aux températures supérieures, les complexes se dissocient et les constituants sont moins miscibles.

Quelques systèmes présentent une température critique supérieure ainsi qu'une température inférieure. La nicotine et l'eau en sont un exemple.

Pour le cas de la figure (II.6a), le domaine d'immiscibilité est borné par une température maximale qu'on appelle température critique de la solution. La courbe [ARP] représente la solubilité de constituant (1) dans le constituant (2) en fonction de la température, et la courbe [PEB] représente la solubilité de constituant (2) dans le constituant (1), la surface comprise entre ces deux courbes indique la région où deux phases peuvent coexister en même temps et en dehors de cette région, on a miscibilité totale donc une seule phase.

Considérant une solution de W moles appelée la charge dont la composition est X_W représentée sur la figure (II.6a), les deux phases en équilibre sont représentées par les points E et R appelée respectivement extrait et raffinat. La ligne [RWE] est appelée ligne d'équilibre. E et R sont les nombres de moles des deux phases et X_E et X_R leurs compositions respectivement. Le bilan matière permet d'écrire :

$$W = R + E \quad (\text{II.65})$$

$$W \cdot x_W = R \cdot x_R + E \cdot x_E \quad (\text{II.66})$$

$$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_W}{x_W - x_R} \quad \text{Règle du bras de levier.} \quad (\text{II.67})$$

II.5.5.3.2. Les systèmes ternaires :

Les différentes représentations des équilibres liquide-liquide pour les systèmes ternaires seront présentées dans le chapitre III.

II.6. Références citées dans le chapitre II :

- [1] J.P.MOULIN, Génie des Procédés Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, Extraction liquide-liquide, Distillation, Tome 2, Ecole centrale, Paris, 2004-2005.
- [2] J.P.WAUQUIER, Le raffinage du pétrole, procédés de séparation, Edition Technip, Paris, 1998.
- [3] F. DERGAL . Contribution a l'étude thermodynamique des systèmes binaires fortement polaires à l'aide des méthodes de contribution de groupes- Thèse de magister en chimie physique .Université Abou Bekr BELKAID Tlemcen 2006
- [4] A. Belabbaci. Etude des équilibres liquide – vapeur des mélanges {amines –eau} et {alcools – hydrocarbures} : mesure Et modélisation . Thèse de doctorat en chimie. Université Abou Bekr BELKAID Tlemcen 2012
- [5] H.Bezaze . Modélisation thermodynamique des équilibres de phases à haute pression. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université MENTOURI. Constantine 2012
- [6] M. Dupeux. Aide-Mémoire Science des Matériaux .édition Dunod. 2004. Paris. France.
- [7] Alloy. Phase Diagrams Volume 3 of ASM Hand Book, 1992
- [8] R.KRAJPUT. Engineering Thermodynamics. Third edition SI Units Version. ISBN: 978-0-7637-8272-6 3678
- [9] S.I. Sandler. Models for thermodynamic and Phase Equilibria Calculations. Marcel Dekker Inc. New York. Etats-Unis. 1994.
- [10] A.L.RIVELLI. Etude thermodynamique des liquides ioniques. Application à la protection de l'environnement 2010. Université de Nancy.
- [11] HADJ-KALI. Application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquid vapeur. INP de Toulouse. 2004.
- [12] J. Vidal, J. Ch. Lermite, les règles de mélange appliquées aux équations d'état. Revue de l'institut français du pétrole. Vol 43N1. Janvier1988.
- [13] J. Vidal . Thermodynamique. Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. Édition Technip. Paris. France. 1997.
- [14] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E.Poling. The Properties of Liquids and Gases. McGraw-Hill. New York. 1988.
- [15] J.N. Jaubert, F-Mutelet. Fluid Phase Equilibria. 2004.
- [16] G. Raabe et al. Phase equilibria in the system nitrogen-ethane and their prediction using cubic equation of state with different types of mixing rule .Fluid Phase Equilibria 2004.
- [17] L. Ashour et al, Representation of solid supercritical fluid phase equilibrating a cubic equation of state, Fluid phase equilibria.2000.

- [18] J.N. Jaubert, S. Vitu, F. Mutelet, J.P. Corriou. Fluid Phase Equilibria. 2005.
- [19] S. Vitu, J.N. Jaubert, F. Mutelet. Fluid Phase Equilibria. 2006.
- [20] Smith, J.M., Van Ness, H.C.; Chemical engineering series, Mc-Graw Hill. 1981.
- [21] P. Atkins. The Elements of Physical Chemistry. Third edition.
- [22] CHEN C.C. (1993). A segment-based local composition model for the Gibbs energy of polymer solutions. Fluid Phase Equilibria, 83, 301-312.
- [23] J. Vidal. Thermodynamique Méthode appliquées au raffinage et au génie chimique. Édition Technip. Paris. (1973).
- [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] J.L. Humphrey, G.E. Keller, Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement, Ed. Dunod, 2001, p.105-108, 112-114.
- [26] E.A. Macedo, P. Rasmussen. Liquid-Liquid equilibrium data collection. Dechema. Chemistry data series, Vol. V, Part 4. 1987.
- [27] Prausnitz, J.M. Molecular thermodynamics of fluid phase Equilibria, Prentice-Hall. 1986.

Chapitre III

Systèmes ternaires liquide-liquide

Chapitre III

Systèmes ternaires liquide-liquide

III.1. Introduction:

Les équilibres liquide-liquide ternaires mettent en jeu trois constituants : le solvant (1), soluté (2) et diluant (3). L'introduction du solvant dans le mélange soluté-diluant provoque l'apparition de deux phases liquide, la première riche en diluant que l'on appelle raffinat, la seconde riche en solvant dite extrait [1].

III.2.Représentation triangulaire :

Le diagramme ternaire permet de mieux représenter l'équilibre liquide-liquide à une température donnée. Il y'a différents types de systèmes ternaires cités dans la figure suivante :

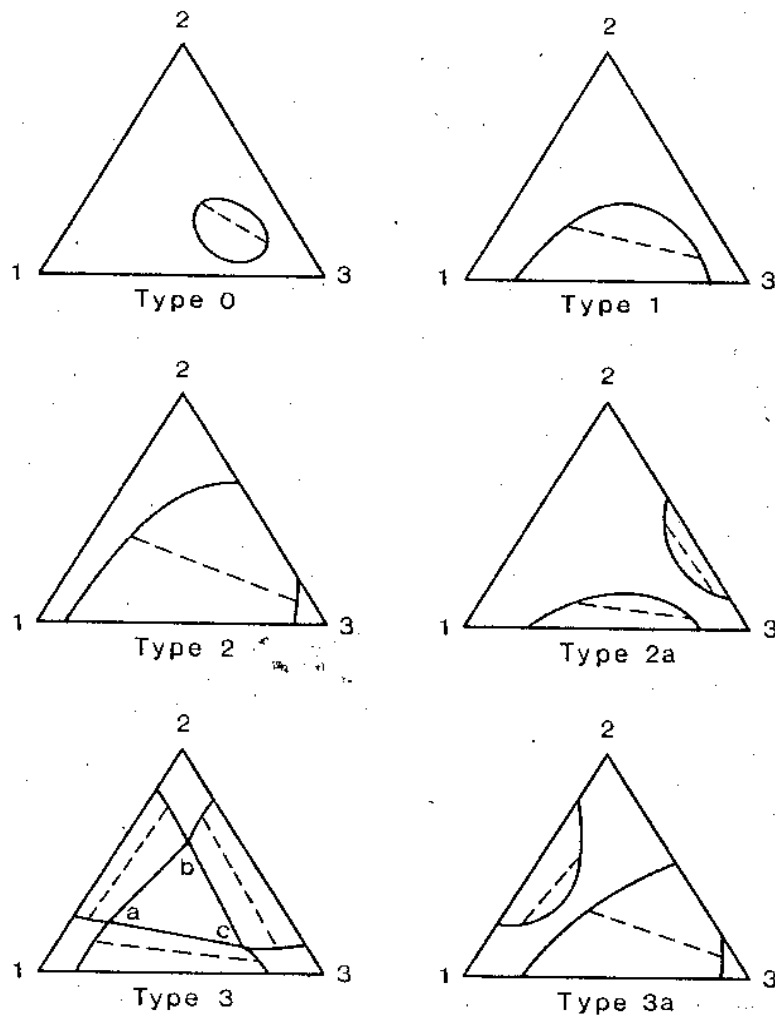


Figure III.1 : Les différentes représentations des équilibres liquide-liquide ternaires.

Type 1 : le mélange ternaire présente un système binaire avec une lacune de miscibilité.

Type 2 : le mélange ternaire comporte deux systèmes binaires à miscibilité partielle ;

Type 3 : les trois systèmes binaires sont partiellement miscibles.

La majorité des systèmes étudiés sont du type 1 ou 2 [1].

III.3.Courbe de distribution :

La courbe de distribution est la représentation qui consiste à porter les fractions molaires ou massiques du soluté dans la phase de l'extrait en ordonnées et les fractions molaires ou massiques du soluté dans la phase du raffinat en abscisses.

Il y a plusieurs façons de représenter des mélanges à 3 constituants : diagramme triangulaire équilatéral, diagramme triangulaire rectangle, diagramme de distribution, diagramme de sélectivité, diagramme de Janecke. On utilisera le diagramme triangulaire rectangle et le diagramme de distribution figure III.2.

On cherchera à représenter à température et pression constantes, des mélanges de trois constituants (A, B, C) pouvant se trouver dans une même phase ou deux phases en équilibre [1].

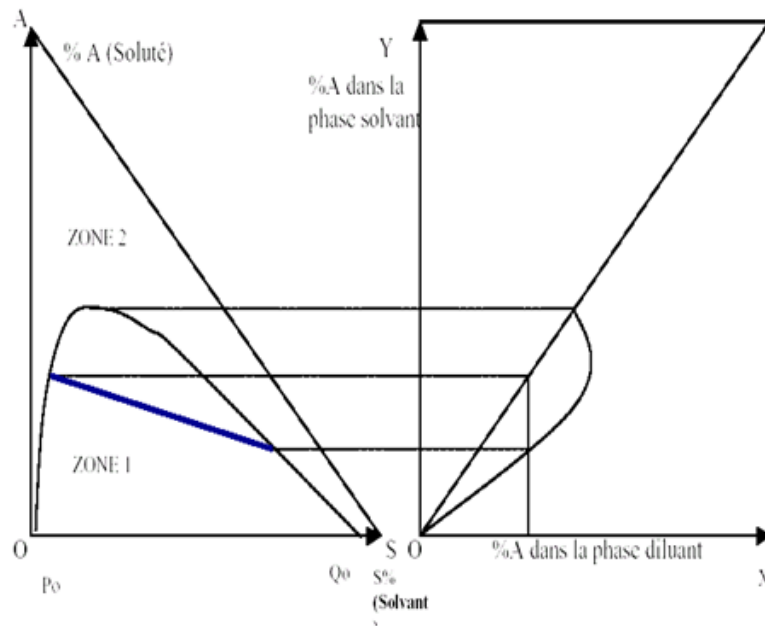


Figure III.2 : Diagramme triangulaire rectangle et diagramme de distribution

La représentation dans le diagramme triangulaire rectangle met en évidence deux zones, l'une correspond à un mélange homogène, l'autre représente les compositions pour lesquelles le mélange est biphasique.

Le constituant (1) et le constituant (2) sont miscibles en toutes proportions (binaire sur OA), le constituant (2) et le constituant (3) sont miscibles en toutes proportions (binaire sur SA), le constituant (1) et le constituant (3) ne sont que partiellement miscibles (OS). P_0 correspond à la limite de solubilité du constituant (3) dans le constituant (1) et Q_0 correspond à la limite de solubilité du constituant (1) dans le constituant (3).

III.4. Procédure de calcul des lignes d'équilibres :

La méthode de calcul des lignes d'équilibres pour un système à n constituants, consiste à résoudre un système d'équations algébriques non linéaires, traduisant en même temps, les bilans de matière et les conditions d'équilibre.

Supposant un système pour lequel il y'a formation de deux phases en état d'équilibre, les fractions massiques dans les deux phases en équilibre sont reliées par les équations suivantes :

$$\sum_{i=1}^n X_i^{(I)} = 1 \quad (\text{III.1})$$

$$\sum_{i=1}^n X_i^{(II)} = 1 \quad (\text{III.2})$$

Il existe de plus, n relations d'équilibre obtenues selon le critère nécessaire mais non suffisant, donc :

$$a_i^{(I)} = a_i^{(II)} \quad (\text{III.3})$$

Au total, on aura 2n fractions massiques, qui sont reliées par n+2 relations, donc il suffit de spécifier n-2 fractions massiques pour calculer les autres inconnues.

Pour un système ternaire on va aboutir aux systèmes d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1^{(I)} + X_2^{(I)} + X_3^{(I)} = 1 \\ X_1^{(II)} + X_2^{(II)} + X_3^{(II)} = 1 \\ X_1^{(I)} \gamma_1^{(I)} = X_1^{(II)} \gamma_1^{(II)} \\ X_2^{(I)} \gamma_2^{(I)} = X_2^{(II)} \gamma_2^{(II)} \\ X_3^{(I)} \gamma_3^{(I)} = X_3^{(II)} \gamma_3^{(II)} \end{array} \right. \quad (III.4)$$

En utilisant un ensemble donné des paramètres UNIQUAC ou NRTL (ou aussi UNIFAC) une courbe binodale pour un système ternaire est construite en établissant une série de lignes d'attaches (d'équilibre) par la méthode de section précédente. Si ces lignes d'équilibres sont espacées dans toute la région biphasée, la courbe binodale entière est aisément obtenue.

Dans la pratique, nous établissons d'abord la ligne d'équilibre sans le corps dissous (le soluté), sur la grande ligne d'un diagramme triangulaire. Nous prévoyons après une ligne d'équilibre au-dessus de la grande ligne. Ceci est fait en indiquant la concentration d'un des composants dans l'une des deux phases. Par exemple, la concentration du soluté, le constituant (2), peut être fixé à 2 pour cent de mole dans la phase I. Les cinq inconnus $X_1^{(I)}$, $X_1^{(II)}$, $X_2^{(II)}$, $X_3^{(I)}$, et $X_3^{(II)}$ sont alors trouvés en résolvant les cinq équations précédentes, utilisant la méthode de Newton-Raphson. Pour chaque ligne d'attache calculée nous vérifions la convexité de l'énergie libre.

Le calcul des compositions des phases en équilibre pour les systèmes binaires se fait directement vu que le nombre d'inconnues est égale au nombre des équations, pour le cas des systèmes ternaires, on aura un système d'équations non linéaires, qui nécessite une méthode numérique pour le rendre linéaire (méthode de Newton-Raphson). On suit la résolution du système linéaire par la méthode de Gauss avec pivot ou autre [1,2]

III.5. Systèmes ternaires :

Dans ce chapitre, une revue bibliographique sur les systèmes ternaires qui sont d'importance technologiques peut être citée. Les résultats retrouvés dans la littérature résumé par J.M. Sorensen, W. Arlet tels que les paramètres d'interaction, r_i et q_i ainsi que les températures utilisées, permettent de donner des idées et des connaissances, sur lesquels on

peut se baser pour choisir nos systèmes et ceci en utilisant les modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC.

1/ A. Venkataratnal [3] a considéré le système ternaire suivant : Acide acétique, propyl ester (1), 2-propanone (2), eau (3) qui est du type 1 à une température 30°C et les résultats étaient :

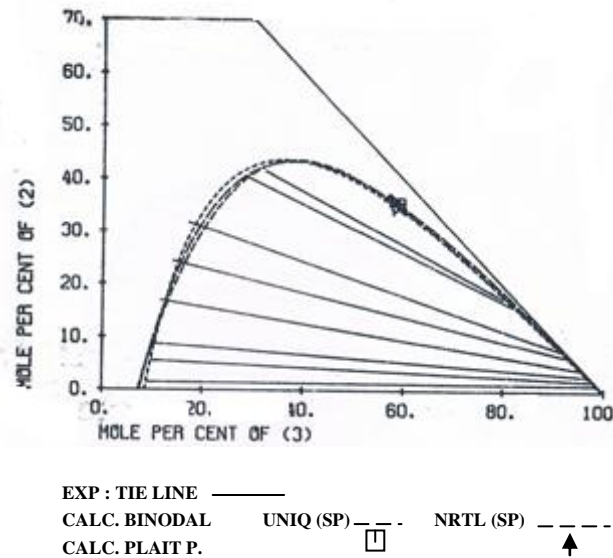


Figure III.3 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [3] du système Acide acétique, propyl ester (1), 2-propanone (2), eau (3) à 30°C.

$$r_1=4.153, r_2=2.573, r_3=0.92, q_1=3.656, q_2=2.336, q_3=1.4$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres				RMSD
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}	α_{ij}	
1-2	312.05	-120.62	0.86	1-2	614.21	-221.30	0.2	0.93
1-3	393.61	276.94		1-3	315.61	1707.9	0.2	
2-3	387.96	-116.39		2-3	338.4	332.55	0.2	

Tableau III.1 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [3] du système Acide acétique, propyl ester (1), 2-propanone (2), eau (3) à 30°C.

Chapitre III: Systèmes ternaires liquide-liquide

2/ R.M. De Fre [4] a appliqué le système : cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) du type 1 pour une température de 75°C et pour une température de 100 °C :

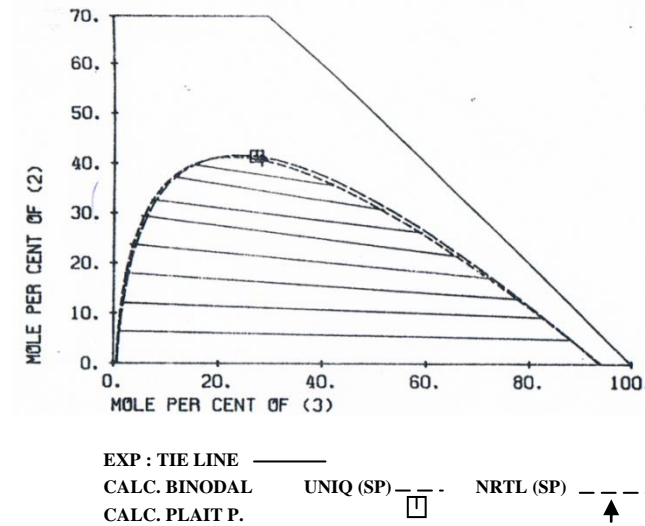


Figure III.4 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [4] du système Cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75°C.

$$r_1=4.0464, r_2=3.1878, r_3=4.0358, q_1=3.24, q_2=2.4, q_3=3.2$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres				α_{ij}	RMSD
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}			
1-2	-109.87	58.601	0.71	1-2	601.69	-380.17	0.2	0.44	
1-3	489.43	64.915		1-3	1467.9	453.08	0.2		
2-3	-61.714	85.565		2-3	312.49	32.166	0.2		

Tableau III.2 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [4] du système Cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75°C.

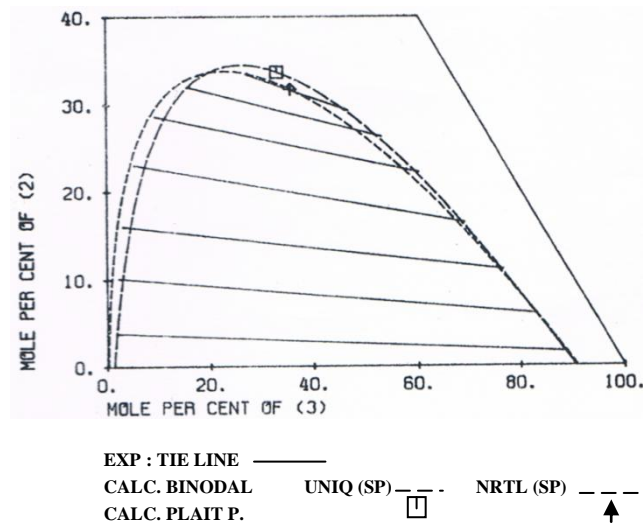


Figure III.5 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [4] du système Cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 100°C.

$$r_1=4.0464, r_2=3.1878, r_3=4.0358, q_1=3.240, q_2=2.400, q_3=3.200$$

UNIQUAC Paramètres			RMSD	NRTL Paramètres			α_{ij}	RMSD
i-j	A _{ij}	A _{ji}		i-j	A _{ij}	A _{ji}		
1-2	-161.21	-5.9405	1.30	1-2	155.09	129.16	0.2	1.11
1-3	476.19	41.073		1-3	2014.9	313.30		
2-3	-82.174	83.434		2-3	-72.967	786.47		

Tableau III.3 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [4] du système Cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 100°C.

3/ R.M.De Fre [4] a utilisé le deuxième système : 1-hexene (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) du type 1 pour une température de 25°C et pour une température de 50 °C :

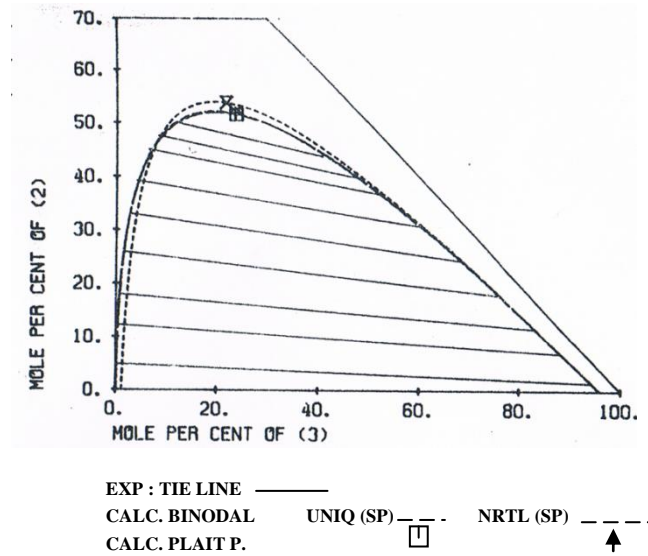


Figure III.6 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [4] du système 1-hexene (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C.

$$r_1=4.2697, r_2=3.1878, r_3=4.0358, q_1=3.644, q_2=2.400, q_3=3.200$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres			α_{ij}	RMSD
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}		
1-2	-23.249	-136.22	0.43	1-2	-542.73	16.714	0.2	
1-3	654.87	8.0032		1-3	1619.4	475.4	0.2	
2-3	-28.427	-25.803		2-3	269.32	-433.86	0.2	

Tableau III.4 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [4] du système 1-hexene (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C.

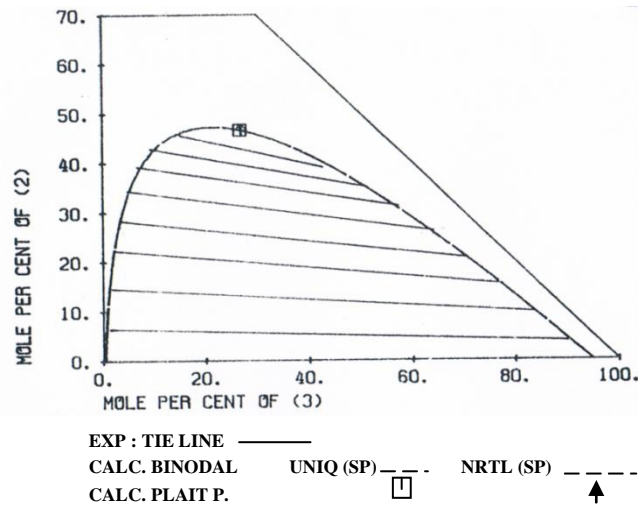


Figure III.7 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [4] du système 1-hexene (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 50 °C.

$$r_1=4.2697, r_2=3.1878, r_3=4.0358, q_1=3.644, q_2=2.400, q_3=3.200$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres			α_{ij}	RMSD
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}		
1-2	-202.88	98.253	0.38	1-2	44.051	3.7173	0.2	
1-3	533.97	21.054		1-3	1483.1	459.64	0.2	
2-3	-8.5917	-13.487		2-3	221.84	62.799	0.2	

Tableau III.5 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [4] du système 1-hexene (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 50 °C.

4/ R.M.De Fre [3] a constaté avec le troisième système : hexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) du type 1 pour une température de 75°C :

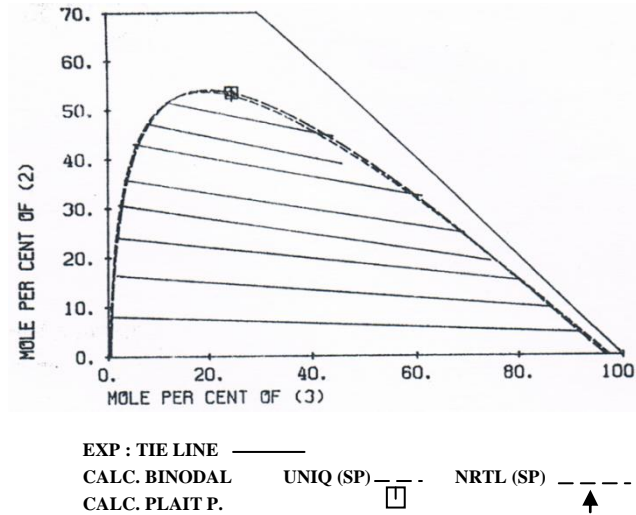


Figure III.8 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [4] du système Hexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75°C.

$$r_1=4.4998, r_2=3.1878, r_3=4.0358, q_1=3.856, q_2=2.400, q_3=3.200$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres				
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}	α _{ij}	RMSD
1-2	206.28	-190.44	1.08	1-2	222.45	-250.73	0.2	1.03
1-3	535.68	47.130		1-3	1490.0	708.49	0.2	
2-3	55.212	13.370		2-3	587.71	-234.04	0.2	

Tableau III.6 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [4] du système Hexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75°C.

5/ R.P.Tripathi [5] a considéré le système : heptane (1), toluène (2), tetraméthylène sulfone (3) du type 1 pour une température de 25°C et 50°C :

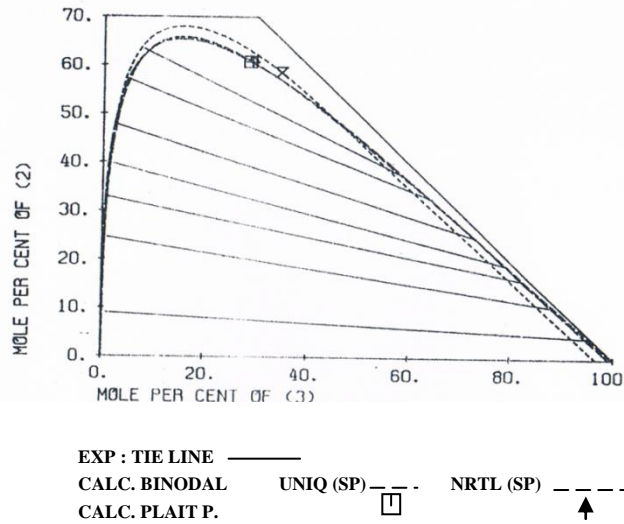


Figure III.9 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [5] du système Heptane (1), toluène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C.

$$r_1=5.1742, r_2=3.9228, r_3=4.0358, q_1=4.396, q_2=2.968, q_3=3.200$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres				
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}	α _{ij}	RMSD
1-2	308.64	-205.76		1-2	315.00	-234.59	0.2	
1-3	928.19	33.648	0.68	1-3	18.090	1116.6	0.2	0.55
2-3	105.65	22.554		2-3	583.74	-66.868	0.2	

Tableau III.7 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [5] du système Heptane (1), toluène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C.

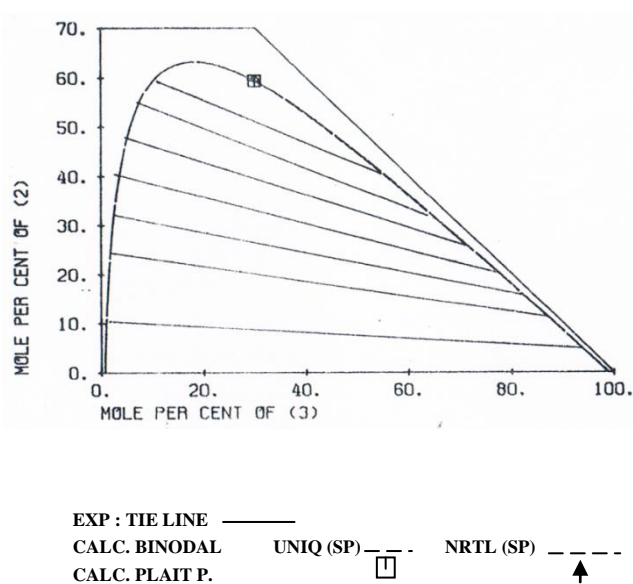


Figure III.10 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [5] du système Heptane (1), toluène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 25°C.

$$r_1=5.1742, r_2=3.9228, r_3=4.0358, q_1=4.396, q_2=2.968, q_3=3.200$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres				RMSD
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}	α_{ij}	
1-2	144.08	-100.33	0.49	1-2	5.5478	80.669	0.2	0.48
1-3	428.34	93.362		1-3	1125.2	950.22	0.2	
2-3	148.84	0.78058		2-3	555.72	-49.398	0.2	

Tableau III.8 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [5] du système Heptane (1), toluène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 50°C.

6/ I.L.Krupatkin [6] a appliqué le système : eau (1), acide acétique, amide, N,N-dimethyl (2), diisopropyl ether (3) du type 1 pour une température de 25°C :

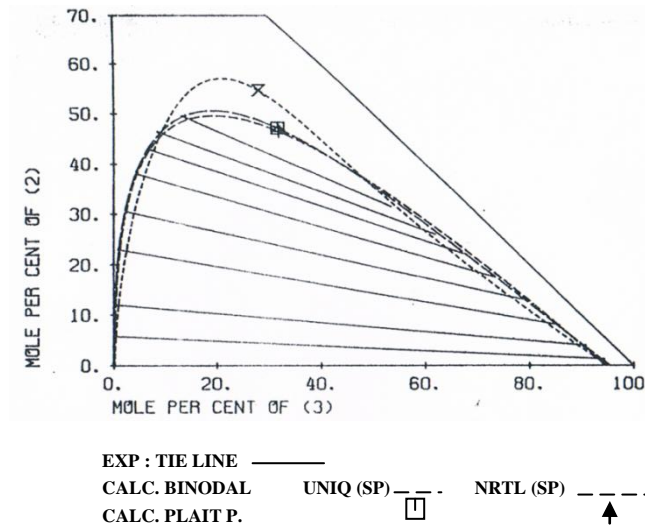


Figure III.11 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [6] du système Eau (1), acide acétique, amide, N,N-dimethyl (2), diisopropyl ether (3) à 25°C.

$$r_1=0.9200, r_2=3.5332, r_3=4.7421, q_1=1.400, q_2=2.968, q_3=4.088$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres				
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}	α _{ij}	RMSD
1-2	-13.270	-175.48	0.44	1-2	452.70	-492.23	0.2	0.67
1-3	236.96	514.57		1-3	1688.3	399.41	0.2	
2-3	56.322	67.888		2-3	330.46	42.428	0.2	

Tableau III.9 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [6] du système Eau (1), acide acétique, amide, N,N-dimethyl (2), diisopropyl éther (3) à 25°C.

Chapitre III: Systèmes ternaires liquide-liquide

7/ J.R.Davis [7] a considéré le système : benzene (1), 2-butanol (2), eau (3) du type 2 pour une température de 30°C et les résultats:

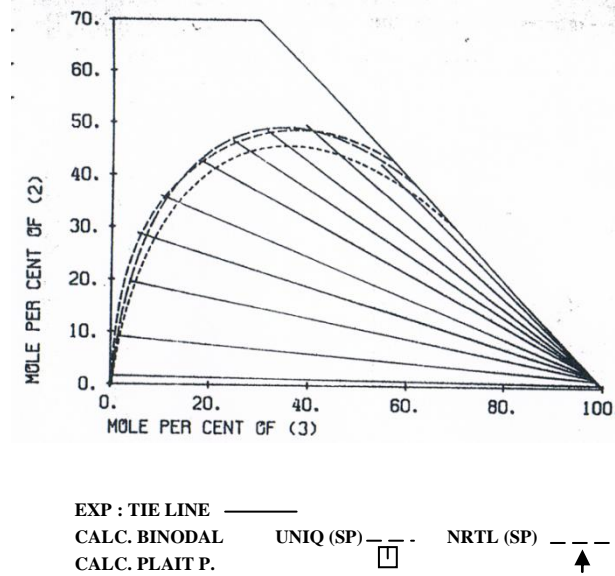


Figure III.12 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [7] du système Benzene (1), 2-butanol (2), eau (3) à 30°C.

$$r_1=3.1878, r_2=3.4535, r_3=0.9200, q_1=2.400, q_2=3.048, q_3=1.400$$

UNIQUAC Paramètres			RMSD	NRTL Paramètres			α_{ij}	RMSD
i-j	A_{ij}	A_{ji}		i-j	A_{ij}	A_{ji}		
1-2	255.84	-65.562	0.4	1-2	887.24	-280.61	0.2	0.52
1-3	794.49	680.02		1-3	1275.8	1762.8		
2-3	7.3172	193.32		2-3	-301.66	1330.9		

Tableau III.10 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [7] du système Benzène (1), 2-butanol (2), eau (3) à 30°C.

L.R.Evans [8] a repris le système benzène (1), 2-butanol (2), eau (3) du type 2 pour une température de 25°C et a constaté les résultats suivants :

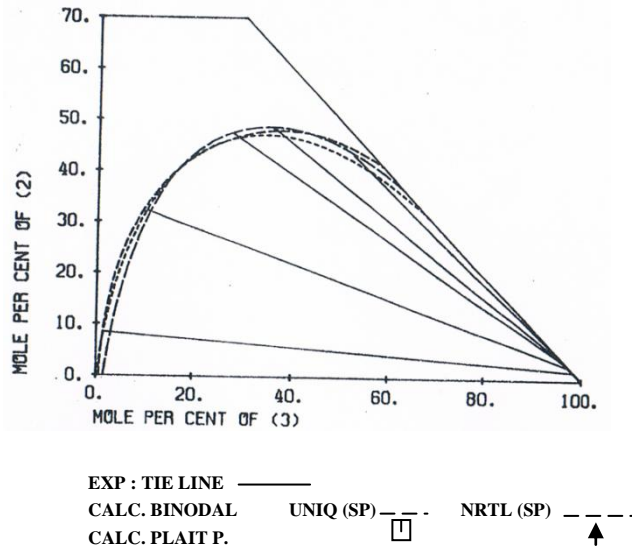


Figure III.13 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [8]
du système Benzène (1), 2-butanol (2), eau (3) à 25°C.

$$r_1=3.9228, r_2=3.4535, r_3=0.9200, q_1=2.968, q_2=3.048, q_3=1.400$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres				
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}	α_{ij}	RMSD
1-2	39.644	54.314		1-2	403.41	11.084	0.2	
1-3	576.97	328.97	0.42	1-3	1036.8	1841.7	0.2	0.44
2-3	7.0857	183.67		2-3	-309.40	1314.3	0.2	

Tableau III.11 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [8]
du système Benzène (1), 2-butanol (2), eau (3) à 25°C.

8/ J.C.Smith [9] a appliqué le système benzène (1), pyridine (2), eau (3) du type 1 pour une température de 60°C et a résumé les résultats suivants :

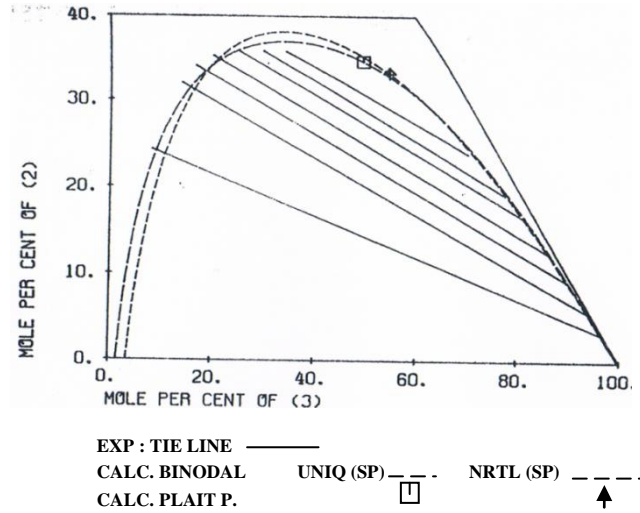


Figure III.14 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [9]
du système Benzène (1), pyridine (2), eau (3) à 60°C.

$$r_1=3.1878, r_2=2.9993, r_3=0.9200, q_1=2.400, q_2=2.113, q_3=1.400$$

UNIQUAC Paramètres			RMSD	NRTL Paramètres			α_{ij}	RMSD
i-j	A _{ij}	A _{ji}		i-j	A _{ij}	A _{ji}		
1-2	-70.519	-83.664	0.74	1-2	226.52	-614.41	0.2	1.48
1-3	672.71	195.23		1-3	567.88	1629.2		
2-3	57.769	-301.58		2-3	194.38	19.285		

Tableau III.12 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [9]
du système Benzène (1), pyridine (2), eau (3) à 60°C.

Chapitre III: Systèmes ternaires liquide-liquide

G.N.Vriens[10] a repris le même système benzène (1), pyridine (2), eau (3) du type 1 pour une température de 25°C et les résultats étaient comme suit :

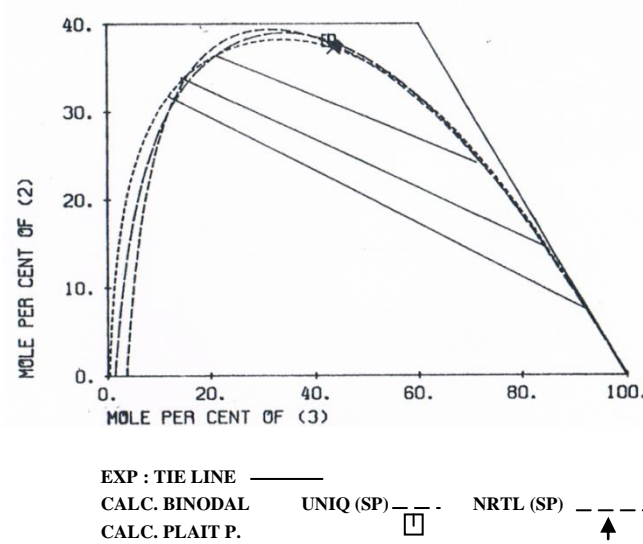


Figure III.15 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [10]
du système Benzène (1), pyridine (2), eau (3) à 25°C.

$$r_1=3.1878, r_2=2.9993, r_3=0.9200, q_1=2.400, q_2=2.113, q_3=1.400$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres					
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}	α_{ij}	RMSD	
1-2	-210.60	-66.571		1-2	-533.34	-475.61	0.2		
1-3	603.28	224.72	0.94	1-3	529.47	2012.6	0.2	1.59	
2-3	35.990	-372.7		2-3	539.79	-690.01	0.2		

Tableau III.13 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [10]
du système Benzène (1), pyridine (2), eau (3) à 25°C.

9/ K. Kuchynka [11] a utilisé le système : eau (1), 2-ethoxy ethanol (2), ethylbenzene (3) du type 1 pour une température de 20°C :

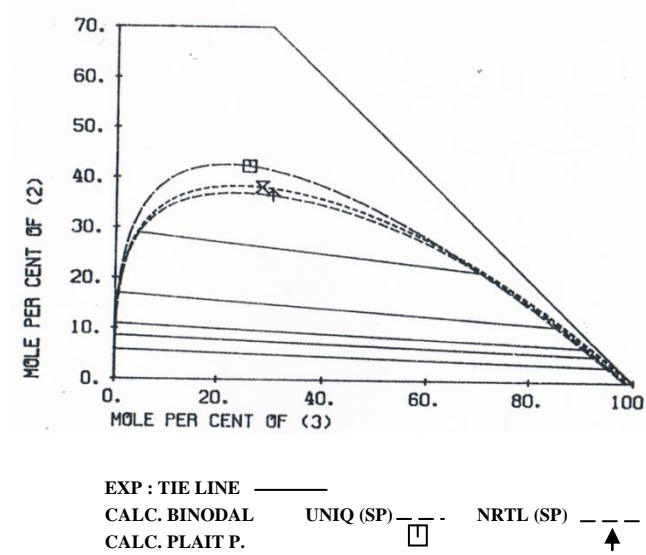


Figure III.16 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [11] du système Eau (1), 2-ethoxy éthanol (2), éthyle benzène (3) à 20°C.

$$r_1=0.9200, r_2=3.6982, r_3=4.5972, q_1=1.400, q_2=3.292, q_3=3.508$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres			α_{ij}	RMSD
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}		
1-2	-122.82	-55.277	0.53	1-2	418.32	-421.72	0.2	0.32
1-3	260.94	631.51		1-3	2505.7	905.49	0.2	
2-3	-76.434	77.959		2-3	-97.911	230.66	0.2	

Tableau III.14 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [11] du système Eau (1), 2-ethoxy éthanol (2), éthyle benzène (3) à 20°C.

10/ K.S.Narashimhan [12] a étudié le système : acide acétique, butyle ester (1), phénol (2), eau (3) du type 2 pour une température de 30°C et les résultats :

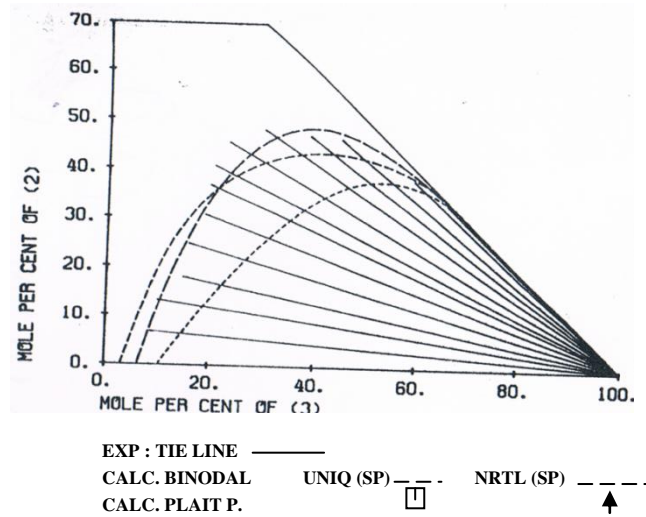


Figure III.17 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [12] du système Acide acétique, butyle ester (1), phénol (2), eau (3) à 30°C

$$r_1=4.8274, r_2=3.5517, r_3=0.9200, q_1=4.196, q_2=2.680, q_3=1.400$$

UNIQUAC Paramètres			RMSD	NRTL Paramètres			α_{ij}	RMSD
i-j	A _{ij}	A _{ji}		i-j	A _{ij}	A _{ji}		
1-2	-252.83	-1.9772	0.96	1-2	2023.8	-1257.0	0.2	2.06
1-3	318.54	895.39		1-3	577.31	1075.7		
2-3	-217.12	403.39		2-3	-386.77	1429.3		

Tableau III.15 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [12] du système Acide acétique, butyle ester (1), phénol (2), eau (3) à 30°C

11/ T.S.Wittrig [13] a considéré le système : heptane (1), hexane (2), méthanol (3) du type 2 pour une température de 32.8°C :

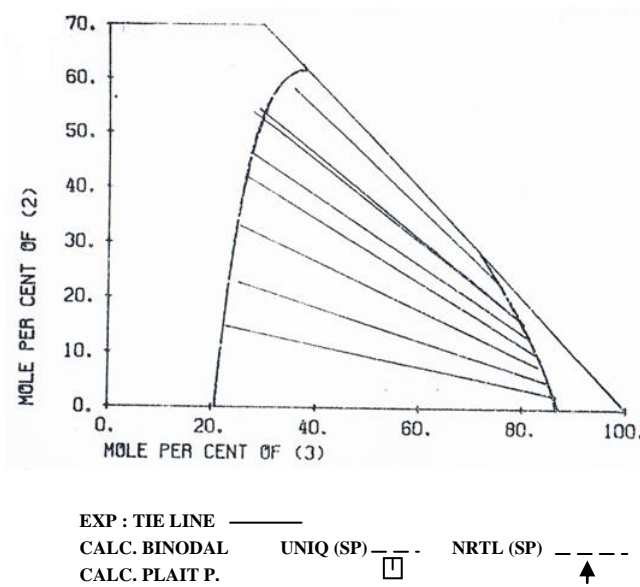


Figure III.18 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [13] du système Heptane (1), hexane (2), méthanol (3) à 32.8°C.

$$r_1=5.1742, r_2=4.498, r_3=1.4311, q_1=4.396, q_2=3.856, q_3=1.432$$

UNIQUAC Paramètres			RMSD	NRTL Paramètres			α_{ij}	RMSD
i-j	A _{ij}	A _{ji}		i-j	A _{ij}	A _{ji}		
1-2	-71.593	57.909	0.7	1-2	-325.46	295.13	0.2	0.72
1-3	620.68	2.3547		1-3	305.35	560.90		
2-3	547.69	-2.0154		2-3	258.44	475.42		

Tableau III.16 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [13] du système Heptane (1), hexane (2), méthanol (3) à 32.8°C.

12/ Lv Ran [14] a étudié récemment le système : eau (1), o-crésols (2), méthyle butyle cétone (3) du type 1 à une température de 25.2°C et il constaté les résultats suivants :

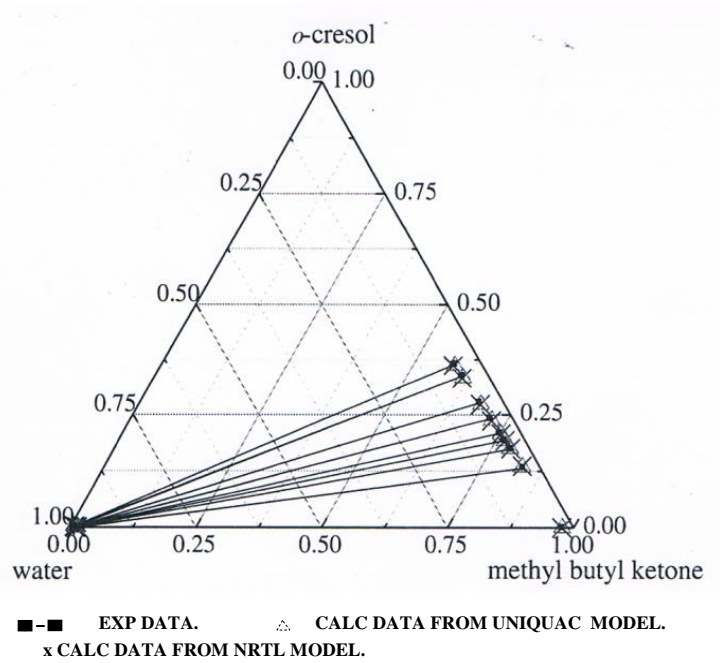


Figure III.19 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [14] du système Eau (1), o-crésols (2), méthyle butyle cétone (3) à 25.2°C.

$$r_1=0.9200, r_2=4.2867, r_3=4.5967, q_1=1.400, q_2=3.248, q_3=3.956$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres				
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}	α _{ij}	RMSD
1-2	-328.08	321.31	0.159	1-2	252.480	-616.300	0.2	0.186
1-3	-416.44	-104.76		1-3	1404.24	-1972.61	0.2	
2-3	130.04	-421.80		2-3	-362.010	2125.61	0.3	

Tableau III.17 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [14] du système Eau (1), o-crésols (2), méthyle butyle cétone (3) à 25.2°C.

13/ S.Zhipeng [15] a appliqué ces calculs pour le système ionique : eau (1), acide acétique (2), 1,2,4-triméthylbenzène (3) à une température de 30.2°C :

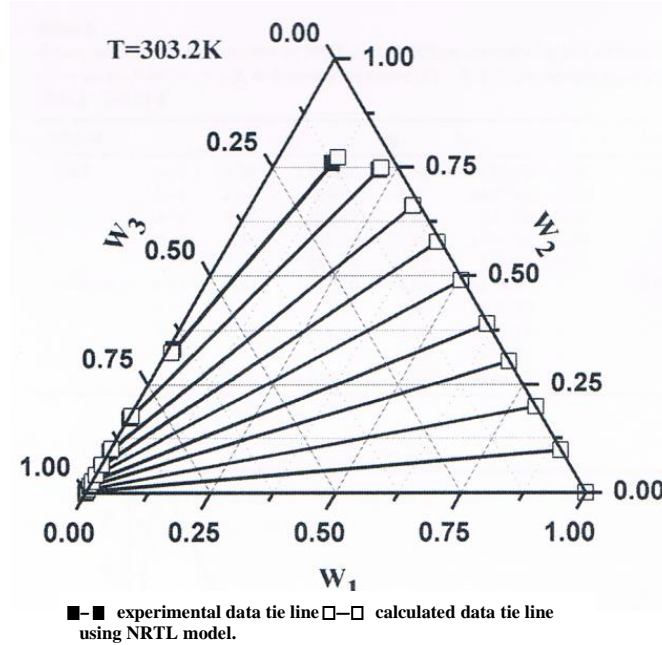


Figure III.20 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [15] du système Eau (1), acide acétique (2), 1,2,4-triméthylbenzène (3) à 30.2°C.

$$r_1=2.2024, r_2=0.9200, r_3=5.3928, q_1=2.0720, q_2=1.4000, q_3=4.1040$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres				
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}	α _{ij}	RMSD
1-2	-4.84	1971.10		1-2	4.010	-1443.80	0.3	
1-3	-0.31	-113.650	0.51	1-3	6.620	459.310	0.2	0.89
2-3	0.51	-173.410		2-3	1.290	282.480	0.3	

Tableau III.18 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [15] du système Eau (1), acide acétique (2), 1,2,4-triméthylbenzène (3) à 30.2°C.

14/ W.Liu [16] a utilisé cette fois ci le système ionique : eau (1), 2-propanol (2), 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro méthyle sulfonyl)imide ionique (3) à une température de 25.15°C, ainsi ces résultats sont comme suit:

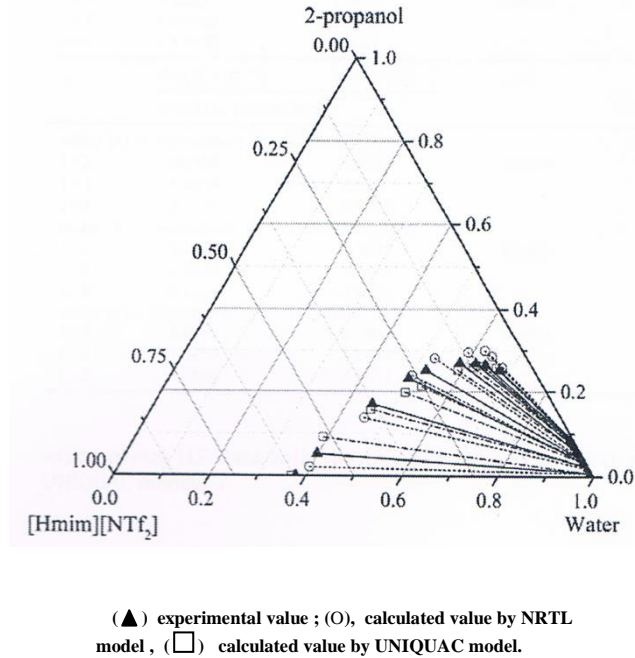


Figure III.21 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide ternaire [16] du système Eau (1), 2-propanol (2), 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro méthyle sulfonyl)imide ionique (3) à 25.15°C.

$$r_1=13.0484, r_2=2.7791, r_3=0.9200, q_1=10.0969, q_2=2.5080, q_3=1.3997$$

UNIQUAC Paramètres				NRTL Paramètres					
i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD	i-j	A _{ij}	A _{ji}	α_{ij}	RMSD	
1-2	0.4353	1.8319	0.0126	1-2	19.2994	-4.4787	0.24	0.0148	
1-3	-1.2438	6.8590		1-3	20.6385	0.0896	0.24		
2-3	3.3731	-0.5465		2-3	12.3157	9.2909	0.24		

Tableau III.19 : Paramètres d'interaction en utilisant UNIQUAC et NRTL [16] du système Eau (1), 2-propanol (2), 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro méthyle sulfonyl)imide ionique (3) à 25.15°C.

III.6. Références citées dans le chapitre III :

- [1] E.A. Macedo, P.Rasmussen. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema. Chemistry Data Series, Vol .V, Part 4.1987.
- [2] Smith, J.M., Van ness, H.C.; Chemical engineering series, Mc-Graw Hill.1981.
- [3] A.Venkataratnam, R.Jagannadha Rao, C.Venkata Rao. Chemical Engineering Science. 7 (1957) 102.
- [4] R.M. De Fre . . Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema. Chemistry Data Series, Vol .V, Part 3.1980. Pages 75-78, 83,89.
- [5] R.P. Tripathi, A.R. Ram, P. Bhimeshwara Rao. Chemical Engineering Data 20 1975. 261.
- [6] I.L. Krupatkin, E.N. Avtonomova. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema. Chemistry Data Series, Vol .V, Part 3.1980. Pages 75-78, 83,89.
- [7] J.R.Davis, L.R.Evans. Journal Chemical Engineering Data 5 (1960) 401.
- [8] L.R.Evans, Jeng-Shyong Lin. Journal Chemical Engineering Data 13 (1968) 14.
- [9] J.C.Smith, V.D.Stibolt, R.W.Day. Medcalf. Industrial Engineering Chemistry. 43.1951. 190.
- [10] G.N. Vriens, E.C. Medcalf. Industrial Engineering Chemistry. 45 (1953) 1098.
- [11] K. Kuchynka, T. Boublik, V. Fried. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema. Chemistry Data Series, Vol .V, Part 3.1980. Pages 158.
- [12] K.S.Narashimhan, C.C. Reddy, K.S. Chari. Journal Chemical Engineering Data 7 (1962) 340.
- [13] T.S.Wittrig. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema. Chemistry Data Series, Vol .V, Part 3.1980. Pages 133.
- [14] Lv. Ran, Zhuo wang, Libo.li, Yun, Chen. Liquid-liquid equilibria in the ternary systems water+cresols+methylbutyl ketone at 298.2 and 313.2°K: Experimental data and correlation. Fluid Phase Equilibria. 404 (2015) 89-95.
- [15] Z. Shen, Q.Wang, L. Chen, Z.Xiong, C. Chuxiong. Liquid-liquid equilibria for ternary systems water+acetic acid+1,2,4-trimethylbenzene and water+acetic acid+1,3,5-trimethylbenzene at (303.2-343.2) K. Fluid Phase equilibria. 414 (2016) 48-54.
- [16] L.Wei, Z.Zhen, R.Yongsaeng, X. Xicai, W.Yinglong. Liquid-liquid equilibria for ternary mixtures of water+2-propanol+1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids at 298.15 K. Fluid Phase equilibria. 412 (2016) 205-210.

Chapitre IV

*Modèles thermodynamiques pour
le calcul des équilibres de phases*

Chapitre IV
Modèles thermodynamiques pour
le calcul des équilibres de phases

IV.1 Introduction :

Le calcul des équilibres liquide-liquide repose sur l'estimation des coefficients d'activité. Pour prédire ou corrélérer ces derniers, on fera appel aux modèles thermodynamiques tels que NRTL, UNIQUAC, UNIFAC..., et, en principe, ces modèles devraient permettre le calcul des équilibres bi ou triphasiques avec les mêmes jeux de paramètres.

La majorité des modèles démarrent des expressions suivantes :

$$G^M = G^{id} + G^E \quad (IV.1)$$

Avec G^M , G^{id} et G^E les énergies libres du mélange, idéale et d'excès, respectivement.

Le coefficient d'activité est donné par la relation suivante :

$$RT \ln \gamma_i = \frac{\partial g^E}{\partial x_i} \quad (IV.2)$$

R c'est la constante universelle des gaz parfaits, γ_i le coefficient d'activité du constituant i, T la température, g^E , l'énergie libre molaire d'excès et x_i la fraction molaire du constituant i.

Les modèles se diffèrent par la forme de l'énergie libre d'excès où différentes expressions ont été proposées et qui sont décrites dans les sections suivantes [1].

IV.2. Les différents modèles de calculs du coefficient d'activité :

IV.2.1. L'équation de VAN LAAR :

C'est l'une des équations les plus anciennes où l'expression de l'énergie libre d'excès de Gibbs pour un système binaire est donnée comme suit:

$$\frac{G^E}{R.T} = \frac{A_{12} \cdot A_{21} \cdot X_1 \cdot X_2}{A_{12} \cdot X_1 + A_{21} \cdot X_2} \quad (IV.3)$$

Avec A_{12} , A_{21} les paramètres de VAN LAAR qui sont fonction de la température.

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

Les coefficients d'activité peuvent être dérivés à partir de l'équation (IV.3) pour aboutir aux expressions suivantes :

$$\ln\gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left[\frac{A_{12}\cdot X_1}{A_{21}\cdot X_2} + 1\right]^2} \quad (\text{IV.4})$$

et

$$\ln\gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left[\frac{A_{21}\cdot X_2}{A_{12}\cdot X_1} + 1\right]^2} \quad (\text{IV.5})$$

Les équations (IV.4) et (IV.5) déterminent la variation des coefficients d'activités en fonction de la composition et des paramètres de VAN LAAR.

Les paramètres ajustables A_{12} et A_{21} peuvent être déterminés à dilution infinie, et dans ce cas ils sont indépendants de la concentration, mais seulement fonction de la température.

$$\lim_{X_1 \rightarrow 0} \ln\gamma_1^\infty = \ln\gamma_1 = A_{12} \quad (\text{IV.6})$$

et

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \ln\gamma_2^\infty = \ln\gamma_2 = A_{21} \quad (\text{IV.7})$$

γ_1^∞ et γ_2^∞ sont les coefficients d'activités à dilution infinie.

Dans le cas d'un système ternaire, l'équation la plus simple qui a été proposée pour exprimer la variation du coefficient d'activité est celle de VAN LAAR à deux suffixes, exprimée comme suit :

$$\ln\gamma_1 = \frac{X_2^2 \cdot A_{12} \cdot \left(\frac{A_{21}}{A_{12}}\right)^2 + X_3^2 \cdot A_{13} \cdot \left(\frac{A_{31}}{A_{13}}\right)^2 + X_2 \cdot X_3 \cdot \frac{A_{21}A_{31}}{A_{12}A_{13}} \cdot \left(A_{12} + A_{13} - A_{32} \cdot \frac{A_{13}}{A_{31}}\right)}{\left(X_1 \cdot X_2 \cdot \frac{A_{21}}{A_{12}} + X_3 \cdot \frac{A_{31}}{A_{13}}\right)^2} \quad (\text{IV.8})$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{X_1^2 \cdot A_{21} \cdot \left(\frac{A_{12}}{A_{21}}\right)^2 + X_3^2 \cdot A_{23} \cdot \left(\frac{A_{32}}{A_{23}}\right)^2 + X_1 \cdot X_3 \cdot \frac{A_{12}A_{32}}{A_{21}A_{23}} \cdot \left(A_{21} + A_{23} - A_{13} \cdot \frac{A_{21}}{A_{12}}\right)}{\left((X_1 + X_2) \cdot \frac{A_{12}}{A_{21}} + X_3 \cdot \frac{A_{32}}{A_{23}}\right)^2} \quad (\text{IV.9})$$

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

$$\ln \gamma_3 = \frac{X_1^2 \cdot A_{31} \cdot \left(\frac{A_{13}}{A_{31}}\right)^2 + X_2^2 \cdot A_{32} \cdot \left(\frac{A_{23}}{A_{32}}\right)^2 + X_1 \cdot X_2 \cdot \frac{A_{13} A_{23}}{A_{31} A_{32}} \cdot (A_{31} + A_{32} - A_{21} \cdot \frac{A_{32}}{A_{23}})}{\left((X_1 + X_3) \cdot \frac{A_{13}}{A_{31}} + X_2 \cdot \frac{A_{23}}{A_{32}}\right)^2} \quad (\text{IV.10})$$

Les constantes de VAN LAAR de ces équations sont déterminées à partir des systèmes binaires.

$$\text{pour le binaire (1 - 2)} \begin{cases} A_{12} = \lim_{x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1} (\gamma_1) \\ A_{21} = \lim_{x_2 \rightarrow 1, x_1 \rightarrow 0} (\gamma_2) \end{cases}$$

$$\text{pour le binaire (1 - 3)} \begin{cases} A_{13} = \lim_{x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1} (\gamma_1) \\ A_{31} = \lim_{x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1} (\gamma_3) \end{cases}$$

$$\text{pour le binaire (2 - 3)} \begin{cases} A_{23} = \lim_{x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 1} (\gamma_2) \\ A_{32} = \lim_{x_3 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0} (\gamma_3) \end{cases}$$

Mathématiquement, l'équation de VAR LAAR est très facile à manipuler, et elle est applicable pour tous les liquides, même ceux non-polaires [2].

IV.3. L'équation de MARGULES :

Comme celle de VAN LAAR, elle est l'une des équations les plus anciennes. L'expression de l'énergie libre d'excès est donnée par une relation empirique. Pour un système binaire, l'équation de MARGULES à deux suffixes, l'énergie libre d'excès est donnée par :

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = B \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (\text{IV.11})$$

Les coefficients d'activité dérivés de cette équation sont donnés par :

$$\ln \gamma_1 = B \cdot x_2^2 \quad (\text{IV.12})$$

$$\ln \gamma_2 = B \cdot x_1^2 \quad (\text{IV.13})$$

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

Le paramètre B est calculé à dilution infinie par :

$$\ln\gamma_{12}^{\infty} = \ln\gamma_{21}^{\infty} = B$$

Cette équation est applicable seulement pour les mélanges simples où les constituants sont similaires dans leurs natures chimiques et leurs tailles moléculaires. Elle a l'avantage d'avoir un seul paramètre à déterminer tout en donnant de bons résultats pour les systèmes binaires symétriques.

L'énergie libre d'excès pour l'équation de MARGULES à trois suffixes (3ème ordre) est donnée comme suit :

$$\frac{G^E}{R.T} = x_1 \cdot x_2 \cdot [A_{21}x_1 + A_{12}x_2] \quad (IV.14)$$

De la même façon et par dérivation les coefficients d'activité pour un système binaire :

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \cdot [A_{12} + 2x_1 \cdot (A_{21} - A_{12})] \quad (IV.15)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \cdot [A_{21} + 2x_2 \cdot (A_{12} - A_{21})] \quad (IV.16)$$

Les paramètres A_{12} et A_{21} sont calculés à dilution infinie :

$$\ln\gamma_1^{\infty} = A_{12} \quad \text{Et} \quad \ln\gamma_2^{\infty} = A_{21}$$

Pour l'équation de MARGULES à quatre suffixes (4ème ordre) l'énergie libre d'excès est donnée par la forme suivante :

$$\frac{G^E}{R.T \cdot x_1 \cdot x_2} = A + B \cdot (x_1 - x_2) + C \cdot (x_1 - x_2)^2 \quad (IV.17)$$

Les coefficients d'activité pour cette équation par dérivation de l'expression de l'énergie libre d'excès sont comme suit :

$$\ln\gamma_1 = (A + 3B + 5C) \cdot x_2^2 - 4(B + 4C) \cdot x_2^3 + 12C \cdot x_2^4 \quad (IV.18)$$

$$\ln\gamma_2 = (A + 3B + 5C) \cdot x_1^2 + 4(B - 4C) \cdot x_1^3 + 12C \cdot x_1^4 \quad (IV.19)$$

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

L'équation de MARGULES à quatre suffixes est rarement utilisée vu sa complexité.

Pour un mélange ternaire, les coefficients d'activité donnés par l'équation de MARGULES sont :

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \cdot [A_{12} + 2x_1 \cdot (A_{21} - A_{12})] + x_3^2 \cdot [A_{13} + 2x_1 \cdot (A_{31} - A_{13})] + x_2 \cdot x_3 \cdot \left[\frac{A_{21} + A_{12} + A_{31} + A_{13} - A_{23} - A_{32}}{2} \right] + x_1 \cdot ((A_{21} - A_{12}) + (A_{31} - A_{13})) + (x_2 - x_3) \cdot (A_{23} - A_{32}) - (1 - 2x_1) \cdot C^* \quad (\text{IV.20})$$

$$\ln\gamma_2 = x_3^2 \cdot [A_{23} + 2x_2 \cdot (A_{32} - A_{23})] + x_1^2 \cdot [A_{21} + 2x_2 \cdot (A_{12} - A_{21})] + x_1 \cdot x_3 \cdot \left[\frac{A_{32} + A_{23} + A_{12} + A_{21} - A_{31} - A_{13}}{2} \right] + x_2 \cdot ((A_{32} - A_{23}) + (A_{12} - A_{21})) + (x_3 - x_1) \cdot (A_{31} - A_{13}) - (1 - 2x_2) \cdot C^* \quad (\text{IV.21})$$

$$\ln\gamma_3 = x_1^2 \cdot [A_{31} + 2x_3 \cdot (A_{13} - A_{31})] + x_2^2 \cdot [A_{32} + 2x_3 \cdot (A_{23} - A_{32})] + x_1 \cdot x_2 \cdot \left[\frac{A_{13} + A_{31} + A_{23} + A_{32} - A_{12} - A_{21}}{2} \right] + x_3 \cdot ((A_{13} - A_{31}) + (A_{23} - A_{32})) + (x_1 - x_2) \cdot (A_{12} - A_{21}) - (1 - 2x_3) \cdot C^* \quad (\text{IV.22})$$

C^* c'est la constante ternaire, elle est souvent nulle parce que les interactions ternaires sont négligeables, donc un système ternaire peut être représenté par les interactions binaires seulement.

Dans le cas où le système est symétrique on aura :

$$\ln\gamma_1 = A_{12} \cdot x_2^2 + A_{13} \cdot x_3^2 + x_2 \cdot x_3 (A_{12} + A_{13} - A_{23}) \quad (\text{IV.23})$$

$$\ln\gamma_2 = A_{23} \cdot x_3^2 + A_{12} \cdot x_1^2 + x_1 \cdot x_3 (A_{23} + A_{12} - A_{13}) \quad (\text{IV.24})$$

$$\ln\gamma_3 = A_{13} \cdot x_1^2 + A_{23} \cdot x_2^2 + x_1 \cdot x_2 (A_{13} + A_{23} - A_{12}) \quad (\text{IV.25})$$

Les paramètres A_{12} , A_{21} et A_{13} , A_{31} et A_{23} , A_{32} sont calculés à dilution infinie.

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

Les équations de VAN LAAR et MARGULES sont toutes à fait comparables, mais l'équation de MARGULES est plus facile à manipuler mathématiquement, Elle est quantitativement plus recommandée pour les systèmes symétriques et donne des résultats de bonne précision dans le calcul des équilibres des mélanges fortement non-idéaux [2].

IV.4. L'équation de WILSON :

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

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

$$\frac{G^E}{R.T} = - \sum_{i=1}^n \ln \left[\sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} \cdot x_j \right] \quad (IV.26)$$

Avec

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_i}{V_j} \cdot \exp \left[- \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{R.T} \right] \quad \text{ou } i \neq j \quad (IV.27)$$

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

V_i, V_j sont les volumes molaires à température donnée des constituants i et j purs.

$(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ est l'énergie d'interaction entre une molécule du constituant i et une autre molécule du constituant j .

La variation du coefficient d'activité est donnée par :

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} \cdot x_j \right] - \sum_{K=1}^N \frac{\Lambda_{iK} \cdot x_K}{\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} \cdot x_j} \quad (\text{IV.28})$$

Λ_{ij} : Paramètre d'interaction de WILSON.

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

$$\frac{G^E}{R.T} = -x_1 \cdot \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad (\text{IV.29})$$

Les coefficients d'activité seront dans ce cas :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \cdot \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (\text{IV.30})$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + x_1 \cdot \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (\text{IV.31})$$

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

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty &= -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \\ \ln \gamma_2^\infty &= -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} \end{aligned} \quad (\text{IV.32})$$

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

Les paramètres Λ_{ij} sont indépendants de la composition et à priori aussi approximativement, indépendants de la température.

L'équation de WILSON est actuellement l'une des plus recommandées parce qu'elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Mais l'adaptation de l'équation de Wilson aux mélanges partiellement miscibles requiert l'introduction d'un paramètre supplémentaire [3-6].

IV.5. L'équation NRTL:

Le modèle NRTL proposé par J. M. PRAUSNITZ et H. RENON (1968) est également fondé sur le concept de composition locale, mais présente l'avantage sur le modèle de Wilson

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

de pouvoir représenter des équilibres liquide-liquide. Par contre, il nécessite trois paramètres par système binaire. L'idée fondamentale sur laquelle est basée cette équation NRTL, est l'assimilation d'un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des deux constituants. Elle tient compte du fait que les molécules voisines, les plus proches du centre d'attraction, se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires. On introduit des fractions molaires locales. Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants.

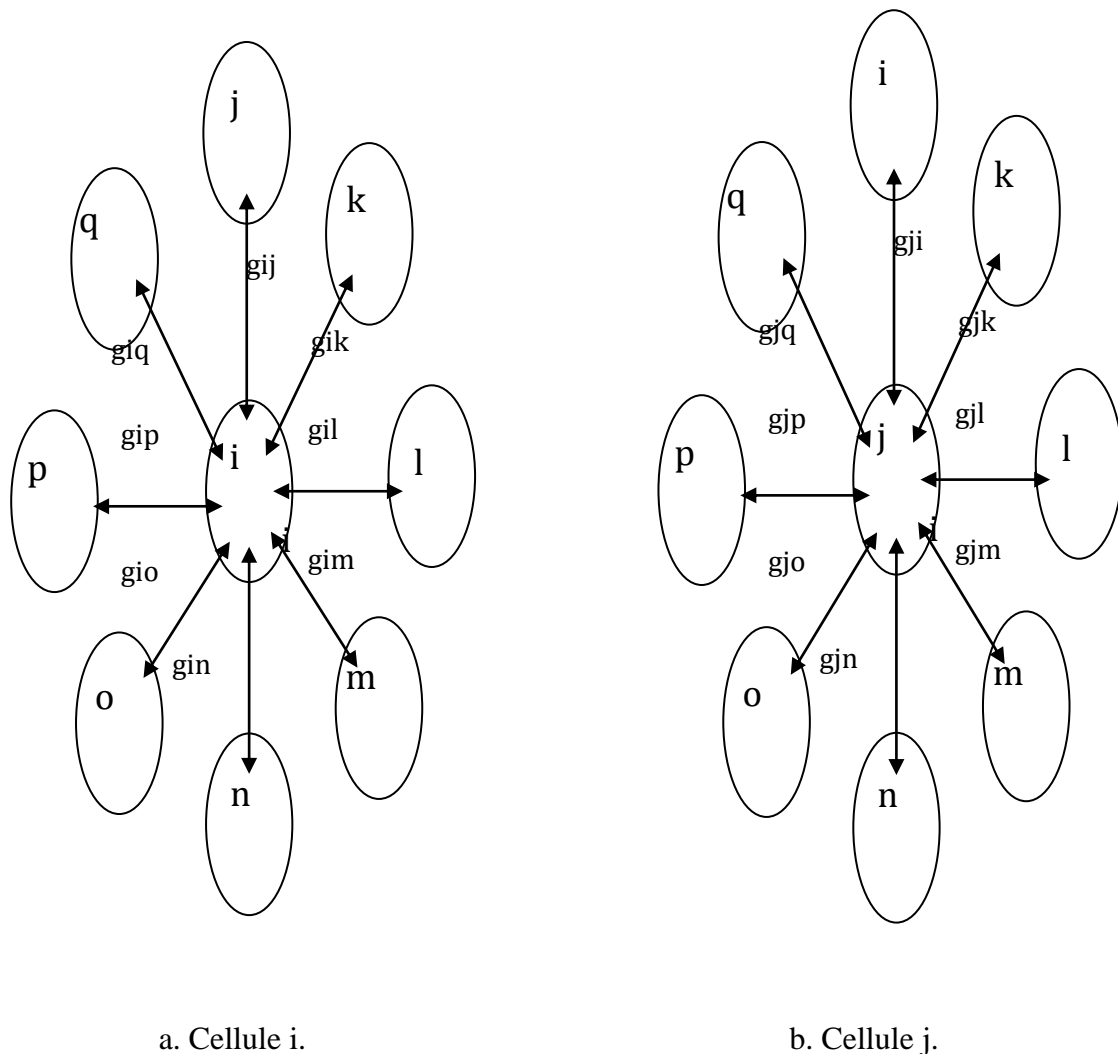


Figure IV.1 : Cellule élémentaire d'un mélange à n constituants

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

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

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{g_{ji}}{RT}\right)}{x_i \exp\left(-\alpha_{ij} \frac{g_{ii}}{RT}\right)} \quad (\text{IV.33})$$

g_{ji} et g_{ii} sont des paramètres d'énergie 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 , 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 :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right) \quad (\text{IV.34})$$

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

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_{(K)} x_K \exp\left(-\alpha_{Ki} \cdot \frac{C_{Ki}}{RT}\right)} \quad (\text{IV.35})$$

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

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

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

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} \cdot g_{ji} \quad (\text{IV.36})$$

et dans le liquide pur, on a : $g_{\text{pur}}^i = g_{ii}$

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

L'énergie libre molaire d'excès d'un mélange de n constituant est la somme des n variations d'énergie libre liées au transfert de x_i molécules 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 :

$$g^E = \sum x_i (g^{(i)} - g_{\text{pur}}^{(i)}) \quad (\text{IV.37})$$

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

$$g^E = RT \sum x_i \cdot \frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_K x_K G_{Ki}} \quad (\text{IV.38})$$

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

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

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

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

Les paramètres C_{ji}^c et α_{ji}^c représentent 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'activité dans le mélange comme suit :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_K^N G_{Ki} x_K} + \sum_j^N \frac{G_{ij} x_j}{\sum_K^N G_{Kj} x_K} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_K \tau_{Kj} G_{Kj} x_K}{\sum_K^N G_{Kj} x_K} \right) \quad (\text{IV.39})$$

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

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

$$\ln\gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \cdot \tau_{12}) \quad (\text{IV.40})$$

$$\ln\gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{21} \cdot \tau_{21}) \quad (\text{IV.41})$$

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

- La flexibilité fournie par ses six paramètres permet de représenter toutes sortes de formes des coefficients d'activité en fonction de la composition d'un mélange binaire ;
- Elle permet de représenter les équilibres liquide-liquide ;
- Elle ne contient que des paramètres binaires et la validité du modèle qui a servi à l'établir est confirmée par la possibilité de prédire les équilibres liquide-vapeur des mélanges ternaires ou plus, à partir de données binaires [2,7-9].

IV.6. L'équation UNIQUAC :

C'est l'une des équations les plus récentes pour le calcul du coefficient d'activité. Le système est considéré comme étant un ensemble de molécules.

Afin d'essayer de simplifier le calcul du coefficient d'activité dans la phase liquide de manière plus simple, Abrams et Prausnitz, ont à partir de la mécanique statistique, dérivé une nouvelle expression pour l'énergie libre d'excès, généralisant une analyse précédente par Guggenheim en l'étendant aux mélanges des molécules qui diffèrent sensiblement dans la taille et la forme. Comme dans l'équation de WILSON et NRTL, des concentrations locales sont employées. Cependant, au lieu que les fractions locales de volume ou les fractions locales de surface soient utilisées, UNIQUAC emploie la fraction locale θ_{ij} comme variable primaire de concentration. La fraction locale de secteur est déterminée en représentant une molécule par un ensemble de segments. Chaque molécule est caractérisée par deux paramètres structuraux qui sont le nombre relatif de segment par molécule r (paramètre de volume), et la superficie relative de la molécule q (paramètre de la surface). Des valeurs de ces paramètres ont été calculées par Abrams et Prausnitz pour un certain nombre d'espèce, tandis que pour d'autres composés, des valeurs peuvent être estimées par la méthode de contribution des groupes.

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

Donc l'UNIQUAC a seulement deux paramètres ajustables qui ont une très faible dépendance de la température. Cette équation se compose de deux termes : le terme combinatoire qui prend en considération la différence dans la taille et la forme des molécules, et le terme résiduel qui prend en considération les interactions moléculaires. L'énergie libre d'excès est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} - \sum_i^N q_i x_i \ln \left(\sum_i^N \Theta_i \tau_{ji} \right) \quad (\text{IV.42})$$

Le coefficient d'activité est donné comme suit :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{IV.43})$$

avec :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j l_j \quad (\text{IV.44})$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_i^N \Theta_i \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\Theta_j \tau_{ji}}{\sum_K \Theta_K \tau_{Kj}} \right] \quad (\text{IV.45})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{IV.46})$$

r_i : Paramètre de volume moléculaire de Van Der Waals ;

q_i : Paramètre de surface moléculaire de Van Der Waals ;

z : Nombre de coordination, il est considéré comme constant et égal à 10.

$\Theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j}$: Paramètre de volume ;

$\Phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j}$: Paramètre de surface ;

$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right)$: Paramètre exprimant l'énergie intermoléculaire.

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

Abrams et Prausnitz ont constaté que pour des systèmes liquide-vapeur, l'équation UNIQUAC est aussi précise que l'équation de Wilson. Cependant, un avantage important de l'équation UNIQUAC est dans son application aux systèmes liquide-liquide. Abrams et Prausnitz ont aussi donné une méthode de calcul des paramètres de l'équation UNIQUAC à partir des coefficients d'activité à dilution infinie ou des données azéotropiques [6, 10, 11].

IV.7. Le modèle UNIFAC :

La méthode est basée sur le concept de contribution de groupes qui a donné de bons résultats, lorsqu'il a été utilisé pour la première fois pour l'estimation d'une variété de propriétés physiques des corps purs, tels que la densité des liquides, les capacités calorifiques et les constantes critiques. Ce concept de contribution de groupes a été très utile du fait que des milliers de mélanges peuvent être constitués d'une centaine de groupes fonctionnels.

L'estimation des propriétés thermodynamiques des mélanges de liquide à partir de la contribution de groupes, a été initialement suggérée par Langmuir (1925), puis avait été utilisée par Derr Perotti et Papadapoulos pour l'estimation de la chaleur de mélange, et puis par Wilson et Deal qui ont développés la méthode ASOG (Analytical solution of groups) pour le calcul du coefficient d'activité.

L'idée de base est qu'il existe des milliers d'éléments chimiques qui sont constitués seulement d'un nombre moins important de groupes fonctionnels. Donc si on assume qu'une propriété physique est la somme des contributions apportées par les différents groupes fonctionnels qui constituent la molécule, nous obtenons une technique qui va nous permettre d'établir des corrélations qui régissent l'ensemble de ces propriétés pour un nombre important de fluides en partant seulement de données expérimentales concernant un nombre limité de groupes fonctionnels.

Toute méthode de contribution de groupes est nécessairement une approximation parce que la contribution d'un groupe donné dans une molécule n'est pas généralement la même dans une autre molécule. L'approche fondamentale de cette méthode est l'additivité où la contribution apportée par un groupe est indépendante de celles exercées par les autres groupes. Ceci est surtout valable si on considérait que chaque groupe dans la molécule n'est pas affecté par la nature des autres groupes dans cette même molécule. A titre d'exemple, l'expérience a montré que la contribution d'un groupe carbonyle dans l'acétone est proche de la contribution du groupe carbonyle dans une autre cétone comme le 2-butanone, mais celle-ci ne va pas être la même que dans l'acide acétique.

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

L'idée fondamentale du modèle de contribution de groupes est d'utiliser les données des phases en équilibre existantes pour la prédiction de l'équilibre des phases pour des systèmes dont lesquels aucune donnée expérimentale n'est disponible. Les dispositifs essentiels sont : La réduction appropriée des données expérimentalement obtenues du coefficient d'activité pour rapporter des paramètres caractérisant des interactions entre les paires de groupes structuraux dans des systèmes de non-électrolyte.

L'utilisation de ces paramètres de prédiction des coefficients d'activité est étendue à d'autres systèmes qui n'ont pas été étudiés expérimentalement mais qui contiennent les mêmes groupes fonctionnels.

Abrams et J.M. Prausnitz ont remarqué que le modèle UNIQUAC donnait une bonne représentation pour les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour les mélanges binaires et complexes contenant plusieurs composés non-électrolytes comme les hydrocarbures, les cétones, les esters, les nitriles, les amines, etc. Par conséquent ils ont gardé le terme combinatoire du modèle UNIQUAC qui représente l'influence de la taille et la forme des molécules présentes dans le mélange (pour l'UNIFAC il s'agit des groupes et non pas des molécules), cependant le terme résiduel est remplacé par une expression qui prend en considération le concept de contribution de groupes.

L'équation globale donnant le coefficient d'activité pour un constituant i est :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{IV.47})$$

avec :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j l_j \quad (\text{IV.48})$$

avec

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

et

$$z = 10 \Theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j}$$

$$\Phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j}$$

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

Dans ces équations x_i représente la fraction molaire du constituant i , et la sommation est faite sur tous les constituants. Θ_i est la fraction de surface, et Φ_i fraction de volume. r_i , q_i des paramètres qui caractérisent le constituant i pur, ces deux paramètres sont calculés dans le modèle UNIFAC par l'expression suivante :

$$r_i = \sum_K v_K^{(i)} \cdot R_K \quad (\text{IV.49})$$

$$q_i = \sum_K v_K^{(i)} \cdot Q_K \quad (\text{IV.50})$$

Où $v_K^{(i)}$ est le nombre de groupe de type k dans la molécule i , R_k et Q_k paramètre de volume et de la surface calculés à partir des mesures du volume et de la surface de Van Der Waals :

$$R_K = \frac{V_{wK}}{15.17} \quad (\text{IV.51})$$

et

$$Q_K = \frac{A_{wK}}{2.5 \times 10^9} \quad (\text{IV.52})$$

Où V_{wK} et A_{wK} sont le volume et l'aire de la surface extérieure de groupe CH_2 dans la molécule de polyéthylène.

Le terme résiduel est donné comme suit :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_K v_K^i \cdot (\ln \Gamma_K - \ln \Gamma_K^{(i)}) \quad (\text{IV.53})$$

où : Γ_k est le coefficient d'activité résiduel de groupe k , et $\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité résiduel de groupe k dans une solution de référence contenant que des molécules de type i . Le coefficient d'activité résiduel de groupe k , Γ_k est donné par l'expression suivante :

$$\ln \Gamma_k = \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \cdot \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \cdot \psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \cdot \psi_{nm}} \right] \quad (\text{IV.54})$$

avec

$$\Theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n q_n \cdot x_n} \quad (\text{IV.55})$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} \cdot x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} \cdot x_j} \quad (\text{IV.56})$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{u_{mn} - u_{nn}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (\text{IV.57})$$

Où Θ_m est la fraction de surface de groupe m, et X_m la fraction molaire de groupe m dans la solution, Ψ_{mn} est le paramètre de l'énergie d'interaction entre le groupe m et le groupe n. Tous les paramètres de cette méthode sont fournis dans une base de données sous forme de tableaux. L'application de la méthode UNIFAC au calcul des coefficients d'activité et les compositions des phases en équilibre a donné des résultats très précis pour des systèmes inclus dans sa base de données, néanmoins autres résultats de prédiction acceptables pour des systèmes ou leurs constituants sont proches de ceux existant sur la base de données [6, 12, 13, 14].

IV.8. Choix du modèle :

Un modèle est plus efficace et rigoureux quand ses équations sont conformes aux phénomènes moléculaires, ainsi beaucoup plus intéressant lorsqu'il est généralisable aux maximums de cas. Les modèles NRTL et UNIQUAC sont comparables par leurs domaines d'application, et leurs résultats.

IV.9. Références citées dans le chapitre IV :

- [1] S. Vitu, J.N. Jaubert, F. Mutelet. Fluid Phase Equilibria.2006.
- [2] J. Vidal. Thermodynamique méthode appliquées au raffinage et au génie chimique. Édition Technip. Paris. (1973).
- [3] Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. A new Expression for the Excess free Energy of Mixing. J. Am. Chem. Soc. (USA), 86, no 2, p.1964, 30-127.
- [4] Orye, R.V., and Prausnitz, J.M, Ind. Eng. Chem. 1965, 57, 18
- [5] Scatchard, G., and Wilson, G.M.; Amer, J. Chem. Soc, 1964, 86, 13.

Chapitre IV : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres de phases

- [6] E. J. Henley. J. D. Seader. Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. John Wiley and Sons, Inc. (1981).
- [7] Vidal, J. Thermodynamique. Application au Génie Chimique et à l'industrie pétrolière. Édition Technip. Paris. France. 1997.
- [8] H. Renon. L. Asselineau. Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide. Edition Technip. Paris. (1971).
- [9] H. Renon and J. M. Prausnitz, AICHE Journal, 15(5), 785-787, 1969
- [10] Abram. D. S.; Prausnitz .J. M, 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
- [11] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling. The Properties of Liquids and Gases. McGraw-Hill. New York. 1988.
- [12] A. Fredenslund, L.J. Russell and J.M. Prausnitz, Group Contribution Coefficients in Non ideal Liquid Mixtures, AICHE Journal , 21(6), 1086-1099, 1975.
- [13] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling. The Properties of Gases and Liquids. Mc Graw-Hill. New York. 1987.
- [14] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling. The Properties of Gases and Gases. McGraw-Hill. New York. 1988. 3

Chapitre V

Modélisation et optimisation

des équilibres liquide-liquide.

Algorithmes évolutionnistes

Chapitre V

Modélisation et optimisation des équilibres liquide-liquide.

V.1. Introduction :

Dans les années précédentes, les techniques mathématiques et algorithmiques de résolution de problèmes de base se développaient d'une manière importante. Les progrès significatifs des techniques d'évaluation ainsi la capacité de calcul des machines permettent aujourd'hui de traiter des problèmes très complexes, avec des données plus importantes de taille. La construction des modèles, d'une façon fiable et efficace, n'est plus un problème secondaire mais elle est primordiale.

Des problèmes considérables deviennent évident, aussi bien dans les techniques numériques que dans les méthodes de simulation. La résolution numérique de systèmes d'équations de grandes tailles (ensemble d'équations et d'inconnues) n'est pas une tâche facile. Pour ce qui est de la simulation, la prise en charge de la rareté de certains événements est un problème non trivial.

V.2. L'optimisation :

C'est une branche des mathématiques et de l'informatique, cherchant à modéliser, à analyser et à résoudre analytiquement ou numériquement les problèmes qui consistent à déterminer quelles sont la ou les solution(s) satisfaisant un objectif quantitatif tout en respectant d'éventuelles contraintes.

L'optimisation joue un rôle important en recherche opérationnelle (domaine à la frontière entre l'informatique, les mathématiques et l'économie), dans les mathématiques appliquées (fondamentales pour l'industrie et l'ingénierie), en analyse et en analyse numérique, en statistique pour l'estimation du maximum de vraisemblance d'une distribution, pour la recherche de stratégies dans le cadre de la théorie des jeux, ou encore en théorie du contrôle et de la commande.

Aujourd'hui, tous les systèmes susceptibles d'être décrits par un modèle mathématique sont optimisés. La qualité des résultats et des prédictions dépend de la pertinence du modèle, de l'efficacité de l'algorithme et des moyens pour le traitement numérique [1].

V.3. Les éléments d'optimisation:

L'optimisation est utilisée dans l'étude du (des) minimum(s) /maximum(s) d'une fonction à une ou plusieurs variables sur un intervalle de définition bien précis, de leur existences jusqu'à leur déterminations, en général par l'utilisation d'un algorithme puis un programme. Plusieurs éléments sont indispensables et conditionnent la solution recherchée. Les éléments essentiels à la résolution d'un problème d'optimisation sont résumés dans la figure V.1.

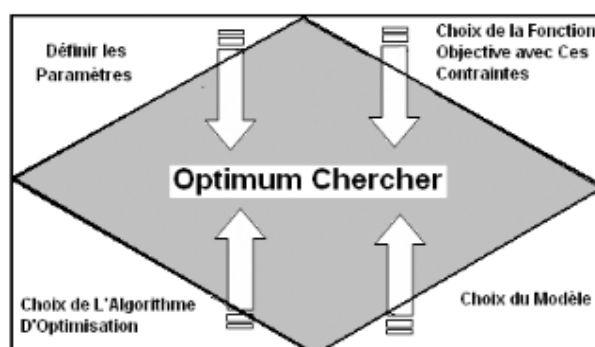


Figure V.1: Eléments indispensables d'optimisation.

La définition des paramètres utiles à l'optimisation est indispensable. Certains de ces paramètres ont une influence sur la fonction choisie, d'autres non. On retient que ceux qui influencent :

- **La fonction objectif:** Le terme fonction objectif est utilisé en optimisation mathématique pour désigner une fonction qui sert de critère pour déterminer la meilleure solution à un problème d'optimisation. Concrètement, elle associe une valeur à une instance d'un problème d'optimisation. Le but du problème d'optimisation est alors de minimiser ou de maximiser cette fonction jusqu'à l'optimum, par différents procédés.

La définition de cette fonction est un problème délicat. C'est à partir de cette fonction que dépend la pertinence de la solution.

- **Le modèle:** Ce dernier doit être utilisable sur un domaine d'étude le plus large possible, précis, robuste et malléable.

- **L'algorithme d'optimisation:** permet de trouver la solution. C'est avec cet algorithme qu'on tente d'obtenir une valeur approchée de l'optimum global dans le cas de problèmes d'optimisation difficile [1, 3, 6]

V.4. Les problèmes rencontrés d'optimisation:

La résolution des problèmes d'optimisation est utilisée dans un grand nombre de domaines en génie des procédés. Le développement de l'informatique a permis la résolution de ces problèmes, et a donné un élargissement massif des champs d'application de ces techniques.

La résolution d'un problème d'optimisation est très complexe, car de nombreux facteurs interviennent et interagissent entre eux. Cependant, l'optimisation appliquée au domaine de génie des procédés permet de résoudre des problèmes qui étaient insolubles auparavant et aboutit souvent à des solutions originales.

Dans notre cas différentes méthodes de résolution sont considérées, dont nous présentons les principales [1-5,8]

V.5. Les caractéristiques d'une méthode d'optimisation:

V.5.1. Sensibilité et robustesse (efficacité et convergence) :

La méthode d'optimisation est contrainte par des conditions initiales (valeurs initiales des variables de conception, valeurs initiales des paramètres de contrôle,...), ainsi que par les paramètres de contrôle. Elle peut être caractérisée selon le modèle de la boîte noire illustré en figure V.2.

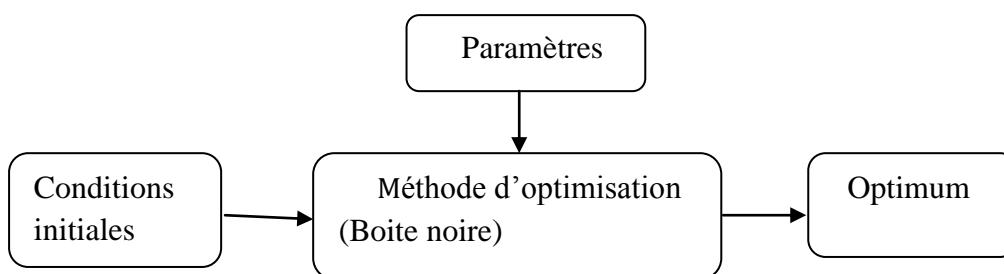


Figure V.2: Modèle de la boîte noire.

L'efficacité d'une méthode d'optimisation est liée à la sensibilité et à la robustesse par rapport aux paramètres de contrôle et aux conditions initiales. Lorsque les variables de conception doivent prendre une valeur bien précise pour que la méthode de résolution converge vers l'optimum d'une fonction donnée, la méthode est dite sensible aux conditions initiales. Une méthode d'optimisation est robuste si pour une même valeur des paramètres de contrôle et des conditions initiales, elle est capable de trouver l'optimum de fonctions très différentes.

Une méthode parfaite devrait être totalement insensible aux conditions initiales et aux variables de conception et converger vers l'optimum quelles que soient la fonction objective et les contraintes [6-8].

V.5.2. Les opérateurs fondamentaux de recherche de l'optimum:

La recherche de l'optimum d'une fonction est réalisée à l'aide des opérateurs fondamentaux tels que l'exploration et l'exploitation.

L'exploration permet une localisation imprécise de l'optimum global alors que l'exploitation affine cette solution en augmentant la précision de l'optimum.

L'efficacité et le succès d'une technique de résolution dépendent d'un compromis entre l'exploration et l'exploitation. Certaines méthodes toutefois n'utilisent qu'un seul de ces opérateurs pour arriver à l'optimum. Ainsi, les méthodes déterministes, exploitant les dérivées de la fonction objective et des contraintes pour atteindre rapidement et précisément le minimum local le plus proche du point de départ, privilégient l'exploitation au détriment de l'exploration.

Tout algorithme d'optimisation doit utiliser ces deux stratégies pour trouver l'optimum global, l'exploration pour la recherche de régions inexplorées de l'espace de recherche, et l'exploitation pour exploiter la connaissance acquise aux points déjà visités et ainsi trouver des points meilleurs. Ces deux exigences peuvent paraître contradictoires mais un bon algorithme de recherche doit trouver le bon compromis entre les deux. Une recherche purement aléatoire est bonne pour l'exploration mais pas pour l'exploitation alors que la recherche dans le voisinage est une bonne méthode d'exploitation mais pas d'exploration [6].

V.5.3. La recherche de l'optimum :

Lorsque l'évolution de la méthode de résolution est prévisible et ne laisse aucune place au hasard, elle est dite déterministe. Par contre les méthodes dites probabilistes ou stochastiques se basent sur des mécanismes de transition probabiliste qui peuvent conduire à des résultats différents pour des conditions initiales et des paramètres de contrôle identiques.

Les méthodes déterministes sont des méthodes locales qui convergent vers un optimum dépendant uniquement du point de départ, qu'il soit local ou global. A l'opposé, les techniques stochastiques sont reconnues comme des méthodes globales qui permettent de localiser l'optimum global [6-8].

V.5.4. L'ordre d'une méthode d'optimisation :

Les méthodes de résolution peuvent être classées à partir de leur ordre selon qu'elles nécessitent ou non le calcul des dérivées de la fonction objectif et des fonctions contraintes par rapport aux paramètres. Une méthode est d'ordre zéro si elle utilise seulement la connaissance de la fonction elle-même. Elle est d'ordre un si elle nécessite le calcul des dérivées premières et d'ordre deux s'il lui faut aussi accéder aux dérivées secondes.

Les méthodes d'ordre zéro sont en général peu précises et convergent plus lentement vers l'optimum. Par contre, elles donnent l'avantage d'éviter le calcul du gradient, ce qui est intéressant lorsque la fonction n'est pas différentiable ou que le calcul de son gradient représente un coût important. C'est le cas des modèles éléments finis.

Les méthodes d'ordre un permettent d'accélérer la localisation de l'optimum, puisque le gradient donne l'information sur la direction de l'amélioration. Par contre elles sont applicables seulement aux problèmes où les fonctions objectives et contraintes sont continûment différentiables [1,6,8]

V.6. Classification des méthodes d'optimisation :

La complexification croissante des problèmes d'optimisation, a entraîné le développement d'une grande quantité de méthodes de résolution. La globalité de ces techniques d'optimisation dans les différentes publications, se divise typiquement en quelques grandes classes.

Sachant que ces méthodes, en général, exécutent une recherche itérative de la solution optimale, nous nous contentons de proposer un classement basé sur le principe de cette recherche, ainsi nous distinguons quatre groupes de méthodes :

- Déterministes (Simplex-Nelder-Mead, Quasi-Newton, Levenberg-Marquardt..)
- Stochastiques ou probabilistes (Algorithmes génétiques, Algorithmes d'évolution, Recuit simulé, Threshold acceptance,...)
- Heuristiques (Recherche Taboue, Tunneling method...)
- Hybrides (Déterministes/Stochastiques, Déterministes/Heuristiques, Stochastiques /Heuristiques)

La recherche menée par les méthodes déterministes est guidée par des critères mathématiques et analytiques, tandis que pour les méthodes stochastiques, une partie de la recherche est conduite de façon aléatoire. Quant aux méthodes heuristiques, la recherche est réalisée en suivant certaines règles empiriques, celles-ci simulant la « stratégie humaine » de prise de décisions [6-8].

V.6.1. Les méthodes déterministes ou exactes :

Ces méthodes permettent de résoudre les problèmes de manière exacte en un temps fini. Elles supposent généralement que la fonction objectif est strictement convexe, continue et dérivable. Ces méthodes sont inadaptées si ces conditions ne sont pas respectées, ou alors lorsque, le nombre de variables et/ou de contraintes devient important, les fonctions définissant la fonction objectif et les contraintes sont fortement non linéaires, ainsi il existe plusieurs optimums locaux.

Ces méthodes se divisent en deux groupes, des méthodes utilisant des dérivées et des méthodes de recherche directe. L'utilisation ou non des dérivées partielles, du critère et des contraintes détermine la direction de la recherche.

V.6.1.1. Les méthodes basées sur les dérivées :

Ces méthodes démarrent les calculs avec un point bien déterminé (point initial), ensuite la solution optimale est recherchée, d'une manière itérative, en suivant la direction estimée à l'aide du gradient.

Ces méthodes de recherche sont de nature locale, qui convergent vers une solution proche du point d'initialisation. Cette caractéristique est acceptable pour des problèmes

convexes (un seul optimum est possible), la convergence est faite d'une façon rapide et exacte dans ce cas.

Selon la stratégie de résolution, ces méthodes sont divisées en deux catégories, directes qui calculent directement l'optimum et indirectes qui résolvent le problème par la satisfaction des conditions nécessaires d'optimalité [9]

V.6.1.2. Les méthodes indirectes basées sur les dérivées :

Une solution est dite optimale si elle satisfait aux conditions nécessaires d'optimalité. Les méthodes indirectes expriment ces conditions nécessaires sous forme d'un système d'équations mathématiques puis les résolvent par la suite. Dans ce cas on peut trouver, les méthodes basées sur le principe maximum de Pontryagin [10] par exemple et l'optimisation dynamique de Bellman [9,11]. Ces méthodes peuvent gérer des contraintes linéaires. Si les variables d'état initial et final sont bien déterminées dans le problème, c'est-à-dire un problème à deux limites, le calcul peut être fait par différentes approches. Ces méthodes sont de nature locale et qui ne sont pas recommandées pour résoudre des problèmes complexes ou à grande échelle [12].

V.6.1.3. Les méthodes basées sur les dérivées du critère :

Le gradient du critère est utilisé dans ces méthodes pour déterminer la direction de recherche. Aussi la matrice des dérivées secondes peut être employée pour calculer un nouveau point dont le critère d'optimisation est estimé. Cette démarche se poursuit d'une façon itérative tant que de meilleures solutions sont trouvées. Si la méthode converge vers une solution, ou bien un nombre maximal d'itérations est atteint, le calcul est arrêté.

Les méthodes de projection des gradients, les méthodes du point interne, les méthodes de Newton, ainsi que les méthodes à gradient réduit, et la programmation quadratique séquentielle(SQP) sont des méthodes directes.

Au début du calcul, le problème doit être exprimé sous la forme d'un problème de programmation non-linéaire. La méthode usuelle est de discrétiser le problème, pour le résoudre par programmation quadratique séquentielle (SQP) par la suite. Le calcul débute par la proposition des conditions d'initialisation, pour lesquelles le modèle dynamique est intégré, le critère d'optimisation et les contraintes sont ensuite estimés à des points bien déterminés. Une méthode d'optimisation est utilisée pour calculer les nouveaux paramètres et le calcul est réalisé d'une manière itérative jusqu'à l'obtention de la meilleure solution [13, 14].

Ces méthodes peuvent suivre une approche séquentielle ou bien une approche simultanée de résolution suivant la discrétisation du problème original.

On peut utiliser le terme ‘programmation quadratique successive’ afin d’éviter la possible confusion avec le type d’approche utilisé [9,11].

Dans l’approche séquentielle, seules les variables de décision sont discrétisées, le modèle est simulé en boucle interne et la recherche se fait dans l’espace des commandes. Cette technique est équivalente à la méthode de paramétrisation des variables de commande (CVPM) [15 - 18]

Dans le cas de l’approche simultanée (transcription directe), les variables de contrôle, comme les variables d’état sont discrétisées. Les stratégies de solution de cette formulation sont citées par [11]. Le modèle et le problème d’optimisation sont ainsi couplés, et la résolution n’est faite qu’une seule fois.

Le multiple shooting est un lien entre les deux approches, les variables de contrôle et d’état sont alors discrétisées, le temps est divisé en petits intervalles et les modèles dynamiques sont intégrés séparément pour chaque élément du temps. Les variables de commande sont traitées de la même façon que pour l’approche séquentielle, mais des contraintes d’égalité sont ajoutées, entre chaque couple d’éléments du temps, pour assurer la continuité des valeurs des variables d’état.

Les méthodes utilisant les dérivées sont de nature locale. Leur temps de calcul croît rapidement avec le nombre de variables optimisées. La robustesse de ces méthodes dépend de la disponibilité des solutions réalisables où toutes les contraintes sont satisfaites dès le début du calcul, ainsi que de l’absence de discontinuités dans le critère et les contraintes [8, 11, 19, 20].

V.6.1.4. Les méthodes directes de recherche :

Ces méthodes sont basées sur la comparaison des évaluations du critère pour différentes solutions, elles peuvent être appliquées à des problèmes non-dérivables ou possédants des discontinuités. Certains auteurs insistent que ces méthodes doivent être applicables en dernier lieu parce qu’elles sont simples mais par contre elles demandent un temps de calcul assez important qui augmente exponentiellement avec le nombre des variables et la convergence vers l’optimum n’est pas toujours garantie. Les méthodes basées sur les dérivées sont plus fiables et elles nécessitent un temps très court.

- La méthode la plus utilisée est celle de Simplex. Elle donne naissance à une séquence de solutions par déplacement d’un ensemble de $n+1$ points dans un

espace de dimension n . A chaque itération une nouvelle solution remplace le plus mauvais des $n+1$ points.

- La programmation dynamique a une influence sur les trajectoires de chaque variable de décision à travers un ensemble de coordonnées tels que l'intervalle de temps, et le degré d'action. Le problème est résolu en choisissant les meilleures combinaisons des variables d'action, progressivement avec le temps. L'inconvénient de cette méthode est le temps de calcul qui est relativement grand en augmentant le nombre de variables de décision et leur niveau de discrétisation [8, 21, 22].

V.6.2. Les méthodes probabilistes ou stochastiques:

Les méthodes d'optimisation stochastiques s'appuient sur des mécanismes de transitions probabilistes et aléatoires. Cette caractéristique indique que plusieurs exécutions successives de ces méthodes peuvent conduire à des résultats différents pour une même configuration initiale d'un problème d'optimisation. Ces méthodes ont une grande capacité de trouver l'optimum global du problème. Contrairement à la plupart des méthodes déterministes, elles ne nécessitent ni de point de départ, ni la connaissance du gradient de la fonction objectif pour atteindre la solution optimale.

La caractéristique principale de ces méthodes est l'évaluation d'une solution choisie aléatoirement dans l'univers de recherche. Elles se divisent en méthodes stochastiques de recherche dirigée, qui sont fondées sur des principes biologiques, sur des principes physiques, et les méthodes du type regroupement (clustering).

Généralement, pour ces méthodes le calcul commence par l'utilisation des valeurs arbitraires, souvent choisies aléatoirement, ensuite on poursuit la recherche jusqu'au contentement d'une condition d'arrêt tels que le maximum d'itérations atteint, ou bien pas de progrès expressif d'une itération à une autre.

Certaines des méthodes stochastiques telles que les algorithmes génétiques et les algorithmes évolutifs estiment plusieurs solutions en parallèle pour générer par la suite un nouvel espace de recherche proche des meilleures solutions.

En ajoutant ces conditions au caractère aléatoire de la recherche, cela augmente la probabilité d'obtenir l'optimum global où sa localisation n'est jamais assurée en un nombre

fini d'itérations. Cependant, pratiquement il est suffisant d'obtenir une solution satisfaisante dans le temps de calcul.

Ces méthodes probabilistes, sont assez simples à manipuler, elles sont plus adaptées aux cas à plusieurs optima ou dans le cas où on a des variables discrètes. De plus, ces méthodes n'ont pas besoin de données concernant le problème de départ qui est traité comme une boîte noire, ce qui est important lorsque la méthode d'optimisation et le modèle dynamique (simulateur) sont programmés séparément [23].

V.6.2.1. Les méthodes de recherche probabilistes dirigées :

Elles ont été détaillées dans le domaine de mathématiques appliquées. Dans ce cas, certains auteurs présentent deux méthodes fondées sur la paramétrisation du vecteur de contrôle, suivie par une recherche stochastique ou probabiliste de l'optimum (ICRS/DS : Integrated Controlled Random Search for Dynamic Systems, ARDS/DS : Adaptive Randomly Directed Search for Dynamic Systems). Cette dernière est dirigée par des paramètres qui vérifient le pas initial de recherche, la diminution progressive de l'espace de recherche et la convergence à l'optimum. Les solutions à chercher sont générées à travers une fonction gaussienne [8,24].

V.6.2.2. Les méthodes basées sur des principes biologiques :

Les algorithmes génétiques (évolutionnistes) sont fondés sur des principes de sélection naturelle selon Darwin. Les espèces s'adaptent "de génération en génération" à leur environnement à travers l'acquisition, la sélection et la conservation de certaines caractéristiques. De façon similaire, ces méthodes génèrent itérativement de meilleures solutions en imitant des mécanismes de reproduction, de mutation et de survie. Différentes possibilités sont employées pour diminuer le temps de calcul et faciliter la convergence, tels que, la diminution de l'espace de recherche quand on s'approche de l'optimum, ou bien l'utilisation des fonctions de pénalisation pour converger rapidement, ainsi que l'utilisation d'un taux de mutation proportionnel à la qualité de la solution. Une autre méthode qui utilise des principes biologiques est l'optimisation du type colonie des fourmis [23,25-30].

V.6.2.3. Les méthodes du type regroupement (clustering) :

Les procédures d'initialisations multiples donnent naissance à ces méthodes. Un grand nombre de recherches est réalisé en démarrant de divers points, répartis dans toute la région

d'optimisation, pour obtenir des optima locaux dont la meilleure solution sera sélectionnée. Les méthodes du type regroupement (clustering) sont plus performantes parce qu'elles évitent la détermination répétée des mêmes solutions locales, et ceci en passant par le prélèvement des points dans la région d'intérêt, le groupement des points qui donnent le même optimum local, ainsi que l'utilisation d'une technique de regroupement (clustering) pour définir ces groupes ultérieurement et on peut citer comme exemple les points au voisinage des optima locaux.

Une seule recherche locale est effectuée à chaque cluster identifié, puis à partir de l'ensemble des solutions locales, on peut sélectionner l'optimum global. Pour cette technique le temps de calcul est restreint et la probabilité pour l'obtention de l'optimum global est maximale. D'autres méthodes ont été développées, comme la technique d'optimisation globale topographique (TGO) en se basant sur cette dernière technique [8,31, 32].

V.6.2.4. Les méthodes basées sur des principes physiques :

Elles sont fondées sur des phénomènes physiques. La méthode la plus connue est le recuit simulé (simulated annealing, SA). Dans ce cas, on effectue des déplacements aléatoires à partir d'un point initial. Si un déplacement mène à une valeur plus grande de la fonction objectif, il est accepté. Sinon, il est accepté avec une probabilité bien précise. Cette méthode est basée sur une analogie avec les processus de recuit utilisés en métallurgie et qui visent à atteindre une configuration d'énergie minimale (la fonction objectif est alors assimilée à une énergie) [33,34].

V.6.3. Les méthodes heuristiques :

Elles emploient des règles de décision qui sont la transcription de certaines stratégies de recherche "intelligente" humaine.

On peut citer la méthode de la recherche Tabu qui est une manière de recherche de voisinage. Les calculs commencent par la recherche de la meilleure solution au voisinage d'un point d'initialisation. Cette recherche continue, et ceci en prenant la dernière solution comme nouveau point initial, autant de fois qu'il soit nécessaire. Pendant les calculs, la méthode choisit des stratégies "intelligentes" pour perfectionner sa recherche, telles que le choix des solutions plus ou moins prometteuses, la recherche plus poussée au voisinage des solutions, l'interdiction de négliger un espace de recherche et de tester plusieurs fois la même solution.

Parmi les méthodes heuristiques aussi on peut retrouver les algorithmes tunneling [35,36].

V.6.4. Les méthodes hybrides :

La méthode d'hybridation qui paraît la plus productive concerne la combinaison entre les méthodes de voisinage et l'approche d'évolution. L'idée la plus importante de cette hybridation consiste à exploiter pleinement la puissance de recherche des méthodes de voisinage et la recombinaison des algorithmes évolutionnistes sur une population de solutions.

Dans ce cas, les recherches sont réalisées en utilisant des méthodes hybrides telles que stochastiques/déterministes pour la réalisation d'une recherche globale, en commençant par les méthodes stochastiques, suivie par d'autres déterministes afin d'accomplir une recherche locale autour de l'optimum global.

On peut rencontrer dans la littérature des hybridations telles que algorithmes génétiques / programmation quadratique séquentielle, recuit simulé / optimisation locale, branch and bound / méthodes stochastiques, ou encore méthodes stochastiques/ programmation dynamique [8, 37-39].

V.7. Les méthodes utilisées dans le travail:

Cette partie est destinée à l'optimisation et la détermination des paramètres d'interaction en utilisant les modèles thermodynamiques (NRTL et UNIQUAC) ainsi prédire les données d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires suivants : trichlorométhane (1) - acide acétique (2) –eau (3) à 16⁰C // trichlorométhane (1) - acide acétique (2) –eau (3) à 17⁰C // cyclohexane (1), benzène (2), tetramethylene sulfone (3) à 75⁰C // cyclohexane (1), benzène (2), tetramethylene sulfone (3) à 100⁰C.

Les équilibres de phases liquides seront optimisés par des méthodes fondées sur :

- La méthode de Simplex-Nelder-Mead (NMS);
- La méthode Quasi-Newton (QN);
- Les algorithmes génétiques (Genetic Algorithm, GA) ;
- La méthode de l'acceptation de seuil (Threshold Acceptance,TA);
- Les méthodes hybrides (GA-NMS, GA-QN, TA-NMS, TA-QN).

V.7.1. La méthode Nelder-Mead-Simplex (NMS method):

Cette méthode est une extension de la méthode du Simplex. C'est une approche très intuitive et géométrique qui est classée dans la catégorie des algorithmes 'Direct Search' (ou la recherche directe) car elle n'utilise que les évaluations de la fonction objectif. Elle a été proposée en 1965 par J. A. Nelder et R. Mead pour minimiser une fonction [40].

Pour un système à n variables la méthode démarre avec $(n+1)$ points définissant ainsi un simplex initial. Le premier point (P_0) est estimé et les autres sont calculés par la relation suivante :

$$P_i = P_0 + \lambda \cdot E_i \quad (V.1)$$

Avec λ : Constante et E_i : Un Vecteur.

La méthode est constituée par les étapes essentielles suivantes :

- Etape 1 : Réflexion
- Etape 2 : Expansion
- Etape 3 : contraction

Etape 1:

La fonction objectif F est considérée à n variables indépendantes et est évaluée à $(n+1)$ point ($P_0, P_1, P_2 \dots P_n$). Les points dans le simplex initial ne doivent pas être très loin les uns des autres ou très rapprochés pour éviter les divergences.

Etape 2:

Les valeurs de la fonction objectif F sont calculées à tous les points et celui " P_h " ou F prend la valeur la plus grande " F_h " est réfléchi à travers le centre de gravité P_c des autres points pour donner le point d'essai P^l . Ces coordonnées sont définies par la relation:

$$P^l = P_c + \alpha(P_c - P_h) \quad (V.2)$$

Etape 3:

- Si la valeur " F^l " au point " P^l " est minimale, on passe à l'étape 4.
- Si la comparaison de " F^l " avec toutes les autres valeurs de " F " sauf " F_h " montre que " F^l " n'est pas la plus grande, on remplace " P_h " par " P^l " et on passe à l'étape 6.
- Si " F^l " est plus grande que les autres valeurs de " F " sauf " F_h ", on remplace " P_h " par " P^l " et on passe à l'étape 5.
- Si " F^l " est aussi plus grande que " F_h " on passe directement à l'étape 5.

Etape 4:

Un nouveau point d'essai "P^{II}", est défini par l'expansion du simplex par la relation:

$$P^{II} = P_c + \gamma(P^I - P_c) \quad (V.3)$$

- Si "F^{II}" est minimale, on remplace "P_h" par "P^{II}", et on passe à l'étape 6.
- Si non on remplace "P_h" par "P^I", et on passe à l'étape 6.

Etape 5:

Un nouveau point d'essai "P^{II}", est défini par la contraction du simplex par la relation :

$$P^{II} = P_c + \beta(P_c - P_h) \quad (V.4)$$

- Si la valeur "F^{II}" au point "P^{II}" est plus petite que "F_h" on remplace "P_h" par "P^{II}", et on passe à l'étape 6.
- Si "F^{II}" est plus grande que "F_h" la contraction a échoué et alors tous les points seront remplacés par le point "P_L" où F est le plus faible, par la relation suivante:

$$P_i = P_i + (P_i - P_L)/2 \quad (V.5)$$

Et on passe à l'étape 6

Etape 6:

Dans cette étape, on vérifie si on a bien atteint le minimal de la fonction F et cela par le critère de la déviation standard en comparant sa valeur avec une autre prédéfinie :

$$SD^2 = \sum(F_i - M)^2/n \quad (V.6)$$

M: la valeur moyenne des F_i.

Si la valeur de SD est plus grande que celle prédéfinie, on passe à l'étape 2.

Si non, la fonction a bien convergé, les meilleurs paramètres sont pris comme des valeurs de coordonnées au point pour lequel F est minimale.

La valeur prédéfinie de SD est en général 10⁻⁶.

Les valeurs α, β et γ sont 1, 0.5, 2 respectivement et elles sont identiques aux valeurs recommandées par Nelder-Mead.

P₀: Point initial

P_c: Centre de gravité

P^I : Point de réflexion

P^{II} : Point d'expansion.

P_h : Point le plus élevé.

P_L : Point le plus faible.

V.7.2. La méthode de Quasi-Newton (QN method) :

La méthode de Quasi-Newton est élaborée pour l'optimisation, et pour pallier aux inconvénients de la méthode de Newton, dont l'idée de la méthode est de proposer une alternative à la méthode (coûteuse) de Newton pour la recherche du minimum d'une fonction. C'est une méthode numérique utilisée pour résoudre des systèmes d'équations non linéaires. Typiquement, le problème que résout une méthode de Quasi-Newton est une fonction dont on ne connaît pas forcément l'expression analytique.

Pour de tels problèmes, il est en général possible d'utiliser la méthode de Newton-Raphson, dont les itérations sont calculés avec une manière bien déterminée, mais celle-ci pose quelques problèmes pratiques tels que :

- Si la dimension du système est grande, le calcul de la matrice Jacobienne peut prendre trop de temps de calcul,
- De même, la résolution du système linéaire est une opération coûteuse en calculs.

L'idée de la méthode de Quasi-Newton est de remplacer la dérivée seconde qui n'est pas nécessairement connue ou bien difficile à inverser par une matrice hessienne éventuellement constante plus facile à calculer, et à laquelle on peut imposer certaines propriétés telles que son rapprochement à la dérivée seconde ou à l'inverse de la dérivée seconde.

La méthode de Quasi-Newton consiste à chaque itération à remplacer le problème qui résout, trouve ou bien qui calcule le minimum d'une fonction par une approximation dont on connaît la direction de la descente et qu'on trouve pour le calcul du minimum [1, 62-66].

V.7.3. Les algorithmes génétiques ou évolutionnistes (Genetic Algorithm method, GA) :

V.7.3.1. Introduction :

Les algorithmes génétiques reposent sur l'analogie entre la théorie d'évolution naturelle de Darwin et l'optimisation. Selon la théorie de Darwin, les individus d'une population les mieux adaptés à leur environnement ont une plus grande probabilité de survivre et de se reproduire, en donnant des descendants encore mieux adaptés.

Ils ont été proposées par Holland en 1975, puis développés par d'autres chercheurs tels que De Jong[41], Goldberg[42-44] et Michalwicz [45]. C'est actuellement une des méthodes les plus diffusées et les plus utilisées pour la résolution de problèmes d'optimisation dans de nombreux domaines d'applications.

Les algorithmes génétiques appartiennent à une famille d'algorithmes appelés stochastiques dont le but est d'obtenir une solution approchée [46], en un temps correct, à un problème d'optimisation, lorsqu'il n'existe pas de méthode exacte pour le résoudre.

Contrairement à d'autres techniques d'optimisation qui explorent l'espace à partir d'un point unique, les algorithmes évolutionnistes partent d'un ensemble de configurations (ou population d'individus) et le font évoluer à partir d'opérateurs à transitions aléatoires, selon le principe de la Figure (V.3).

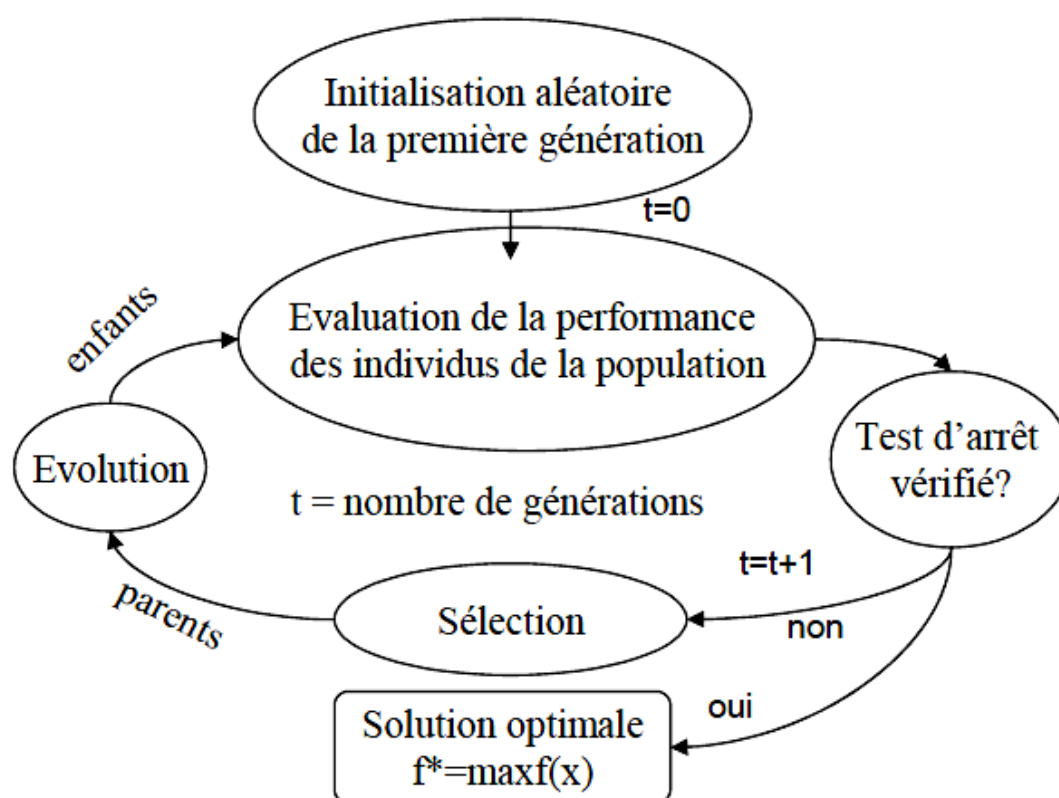


Figure V.3 : Principe d'une méthode évolutionniste [47].

V.7.3.2. Définition :

L'algorithme génétique (GA) est un algorithme évolutionnaire fondé sur les mécanismes de la sélection naturelle et de la génétique. Il combine une stratégie de survie des plus forts avec un échange d'information aléatoire. Pour un problème pour lequel une solution est inconnue, un ensemble de solutions possibles est créé aléatoirement. Cet ensemble est appelé la population. Les caractéristiques ou variables à déterminer sont alors utilisées dans des séquences de gènes qui seront combinée avec d'autres gènes pour donner des chromosomes et par la suite des individus. Il peut être démontré qu'en utilisant un processus de sélection naturelle inspirée de Darwin, cette méthode convergera graduellement a une solution. Comme dans les systèmes biologiques soumis a des contraintes, les meilleurs individus de la population sont ceux qui ont une meilleure chance de se reproduire et de transmettre une partie de leur héritage génétique à la prochaine génération. Une nouvelle population où génération, est alors crée en combinant les gènes des parents. On s'attend à ce que certains individus de la nouvelle génération possèdent les meilleures caractéristiques de leurs deux parents, et donc qu'ils seront une meilleure solution au problème [42, 47].

V.7.3.3. Principe :

Les algorithmes génétiques classiques développés par Holland se basent sur un codage universel sous forme de chaînes 0/1 de longueur fixe et un ensemble d'opérateurs génétiques tels que les sélections, les croisements ou recombinaison, les mutations et les remplacements. Un individu sous ce codage, appelé un chromosome, représente une configuration du problème. Les opérateurs génétiques sont définis de façon à opérer aléatoirement sur un ou deux individus sans aucune connaissance sur le problème.

La génétique a mis en évidence l'existence de plusieurs opérateurs au sein d'un organisme donnant lieu au brassage génétique. Ces opérations interviennent lors de la phase de reproduction lorsque les chromosomes de deux organismes fusionnent.

Ces opérations sont imitées par les algorithmes génétiques afin de faire évoluer les populations de solutions de manières progressives [47].

V.7.3.3.1. Codage de l'élément de population :

Afin d'utiliser les algorithmes génétiques, la première chose à prendre en considération est la manière de décrire un individu en procédant à un codage des paramètres. Ceci a une grande influence sur l'implémentation des mécanismes de croisement et de mutation.

Un gène correspond de fait à un paramètre et un seul x_i . Un chromosome est constitué par un ensemble de gènes et décrit complètement un individu. L'ensemble des individus est appelé population, d'où l'aboutissement à une structure présentant cinq niveaux d'organisation, comme montré par la figure (V.1) :

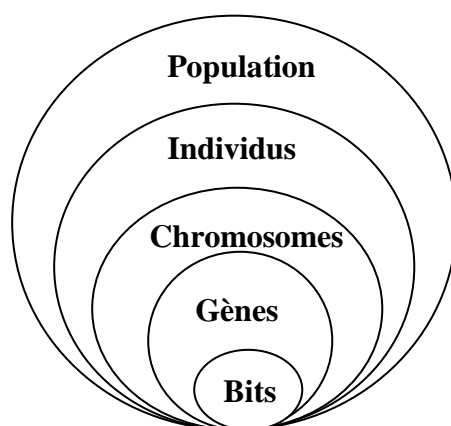


Figure V.4 : Les cinq niveaux d'organisation d'un algorithme génétique [47].

Un chromosome est une combinaison de gènes, comme montré par la figure (V.2) suivante :

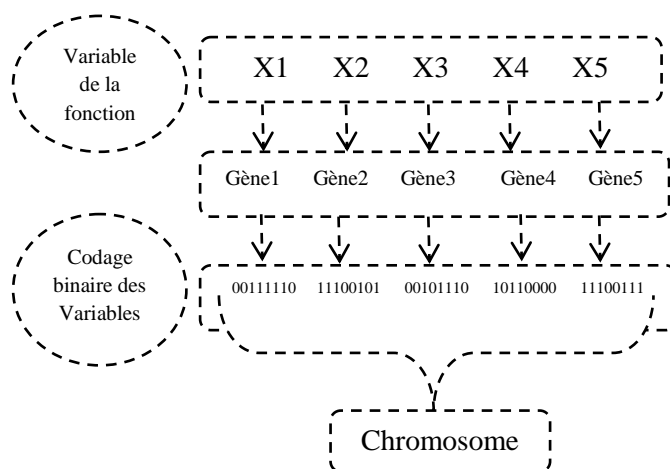


Figure V.5 : Structure d'un chromosome.

La population est un ensemble de plusieurs chromosomes simulant différentes solutions potentielles au problème d'optimisation.

Cette étape associe à chacun des points de l'espace d'état une structure de données. Elle se place généralement après une phase de modélisation mathématique du problème traité. La qualité du codage des données conditionne le succès des algorithmes génétiques. Les codages binaires ont été très utilisés à l'origine. Les codages réels sont désormais largement utilisés, notamment dans les domaines d'applications nécessitant une optimisation de problèmes à variables réelles.

- **Codage binaire** : Le principe est de coder la solution selon une chaîne de bit. Ce type de codage est le plus utilisé. Ce codage est peu naturel par rapport à un problème donné [47, 48-50].
- **Codage à caractère multiple** : Ce type de codage est plus naturel que le codage binaire. Il est employé dans des cas plus complexes [48,50].
- **Codage sous forme d'arbre** : Ce codage est basé sur une structure arborescente avec une racine de laquelle peuvent être issus un ou plusieurs fils. Un de leurs avantages est qu'ils peuvent être utilisés dans le cas de problèmes où les solutions n'ont pas une taille finie. Les arbres de tailles quelconques peuvent être formés par le biais de croisement et de mutations.

Le problème de ce type de codage est que les arbres résultants sont difficiles à analyser et que l'on peut se retrouver avec des arbres dont la taille est importante.

Pour le choix du type de codage, il suffit d'utiliser celui qui paraît le plus naturel en fonction du problème posé et ensuite développer l'algorithme nécessaire de résolution [49].

V.7.3.3.2. Génération de la population initiale :

Ce mécanisme doit être capable de produire une population d'individus non homogène qui servira de base pour les générations futures.

Le choix de la population initiale est important car il peut rendre plus ou moins rapide la convergence vers l'optimum global. Dans le cas où l'on ne connaît rien du problème à résoudre, il est essentiel que la population initiale soit répartie sur tout le domaine de recherche.

L'initialisation consiste à effectuer un tirage aléatoire (loi de probabilité) de chacun des gènes. Dans le cas d'une représentation binaire par exemple, le tirage s'effectue dans l'ensemble $\{0, 1\}$.

V.7.3.3.3. Evaluation de la fonction objectif :

Cette dernière concerne une valeur appelée fitness ou fonction d'évaluation de l'individu. A chaque solution, on associe une fonction performance " fitness" reliée à la valeur de la fonction objectif. Cette fonction de performance décrit le mérite de l'individu qui est représenté par un chromosome.

La fonction performance est très importante pour un algorithme génétique au même titre que le codage.

La construction de la fonction performance est évidente pour certains problèmes. Pour les problèmes de maximisation par exemple, la fonction mérite peut être égale à la fonction objectif. Par contre, pour les problèmes de minimisation, l'objectif est de trouver des solutions pour les quelles la fonction objectif atteint des valeurs minimales. Dans ce cas, la fonction performance choisie est la réciproque de la fonction objectif. Dans tous les cas, l'algorithme génétique cherche à maximiser la fonction performance qui, dans le cadre d'un problème de minimisation, prend la forme suivante :

$$\text{Fitness}(x_i) = 1/f(x_i) \quad (\text{V.7})$$

Où $f(x_i)$ représente la fonction objectif évaluée pour l'individu x_i [47, 51].

V.7.3.3.4. Sélection :

Pour déterminer quels individus sont plus portés à obtenir les meilleurs résultats, une sélection est opérée. Ce processus est analogue à un processus de sélection naturelle, les individus les plus adaptés gagnent la compétition de la reproduction tandis que les moins adaptés meurent avant la reproduction, ce qui améliore globalement l'adaptation.

Il existe essentiellement quatre méthodes de sélection :

- Sélection par rang,
- Probabilité de sélection proportionnelle à l'adaptation,
- Sélection par tournoi,
- Sélection uniforme.

V.7.3.3.5. Croisement :

Le croisement utilisé par les algorithmes génétiques est la transposition informatique du mécanisme qui permet, dans la nature, la production de chromosomes qui héritent partiellement des caractéristiques des parents.

Son rôle fondamental est de permettre la recombinaison des informations présentes dans le patrimoine génétique de la population.

Pendant cette opération, deux chromosomes s'échangent des parties de leurs chaînes, pour donner de nouveaux chromosomes. Ces croisements peuvent être simples ou multiples. Pour le premier cas, les deux chromosomes se croisent et s'échangent des portions d'ADN en un seul point. Dans le deuxième, il y a plusieurs points de croisement. Pour les algorithmes génétiques, c'est cette opération qui est prépondérante. Sa probabilité d'apparition lors d'un croisement entre deux chromosomes est un paramètre de l'algorithme génétique. Généralement, on fixe la proportion d'apparition à 0.8.

En effet, plus le nombre de points de croisements sera grand et plus la probabilité de croisement sera élevée plus il y aura d'échange de paramètres, d'information, et plus le nombre, de points de croisements sera petit et plus la probabilité de croisement sera faible, moins le croisement apportera de diversité [47].

V.7.3.3.6. Mutation :

D'une manière aléatoire, au sein d'un chromosome un gène peut être substitué à un autre. Comme pour les croisements, on définit ici un taux de mutation lors des changements de populations qui est généralement compris entre 0.001 et 0.01. Il est indispensable de choisir pour ce taux une valeur relativement faible de manière à ne pas tomber dans une recherche aléatoire et conserver le principe de sélection et d'évolution. La mutation sert à éviter une convergence prématurée de l'algorithme vers des extrema locaux de la fonction et de permettre de créer des éléments originaux [47].

V.7.3.3.7. Remplacement :

Cet opérateur est le plus simple, son travail consiste à réintroduire les descendants obtenus par application successive des opérateurs de sélection, de croisement et de mutation (la population P') dans la population de leurs parents (la population P).

On trouve essentiellement deux méthodes de remplacement différentes:

- Le remplacement stationnaire : Dans ce cas, les enfants remplacent automatiquement les parents sans tenir compte de leurs performances (même un enfant ayant une faible performance remplace forcément un parent), et le nombre d'individus de la population ne varie pas tout au long du cycle dévolution simulé, ce

qui implique donc d'initialiser la population initiale avec un nombre suffisant d'individus.

- Le remplacement élitiste: Dans ce cas, on garde au moins l'individu possédant les meilleures performances d'une génération à la suivante. En général, on peut partir du principe qu'un nouvel individu (enfant) prend place au sein de la population que s'il remplit le critère d'être plus performant que le moins performant des individus de la population précédente. Donc les enfants d'une génération ne remplaceront pas nécessairement leurs parents comme dans le remplacement stationnaire.

Ce type de stratégie améliore les performances des algorithmes évolutionnaire dans certains cas. Mais présente aussi un désavantage en augmentant le taux de convergence prématuré [47].

V.7.4. La méthode de l'acceptation de seuil (Acceptance Threshold method, TA) :

V.7.4.1. La méthode du recuit simulé (Simulated Annealing method, SA):

La méthode du recuit simulé est une généralisation de la méthode Monte-Carlo, son but est de trouver une solution optimale pour un problème donné. Elle a été développée par trois chercheurs d'IBM, S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt et M.P. Vecchi en 1983, et indépendamment par V. Cerny en 1985 à partir de l'algorithme de Metropolis, qui permet de décrire l'évolution d'un système thermodynamique [8, 52-54].

Cette méthode est fondée sur un processus utilisé en métallurgie pour obtenir un alliage sans défaut, qui est : "le recuit"

On chauffe le métal jusqu'à la température où il devient liquide c'est-à-dire les atomes circulent librement. Après avoir atteint cette étape, on diminue la température très lentement de façon à obtenir un solide [55]. Si cette diminution de température est brusque, on obtient alors du verre, si au contraire cette baisse de température est très lente (les atomes ont le temps d'atteindre l'équilibre statistique), nous obtiendrons des structures de plus en plus régulières, jusqu'à atteindre un état d'énergie minimale correspondant à la structure parfaite d'un Cristal, on dit alors que le système est : "gelé"

Dans le cas où cette diminution de température ne se produirait pas assez lentement, il pourrait apparaître des défauts, qu'il faudrait alors les corriger en réchauffant de nouveau légèrement la matière de façon à permettre aux atomes de retrouver la liberté de mouvement, leur facilitant ainsi un éventuel réarrangement menant à une structure plus stable [55].

Tout nouvel état est obtenu en faisant subir un déplacement infinitésimal aléatoire à un atome quelconque. Soit ΔE la différence d'énergie occasionnée par une telle perturbation. Le

nouvel état est accepté si l'énergie du système diminue ($\Delta E < 0$). Dans le cas contraire ($\Delta E = 0$), il est accepté avec une probabilité bien déterminée:

$$\text{Prob}(\Delta E, T) = \exp(-\Delta E/k_B \cdot T) \quad (\text{V.8})$$

Où T est la température du système et k_B une constante physique, constante de Boltzmann.

A chaque étape, l'acceptation d'un nouvel état dont l'énergie n'est pas inférieure à celle de l'état courant est déterminée en générant de manière aléatoire un nombre q $[0,1[$. Si q est inférieur ou égal à $\text{prob}(\Delta E, T)$, alors le nouvel état est déterminé. Autrement, l'état courant est maintenu. Métropolis et al, ont montré que l'utilisation répétée d'une telle règle fait évoluer le système vers un état d'équilibre thermique [56].

Pour ce qui de l'algorithme de Métropolis, on démarre d'une configuration bien déterminée, où on fait une modification aléatoire. Si cette modification fait diminuer la fonction objectif (énergie du système), elle est directement acceptée ; Sinon, elle n'est acceptée qu'avec une probabilité égale à $\exp(\Delta E/T)$, cette étape est appelée critère de Metropolis [54,56].

V.7.4.2. L'algorithme du recuit simulé :

Le recuit simulé met en pratique itérativement l'algorithme de Métropolis, pour produire une séquence de configurations qui tendent vers l'équilibre thermodynamique :

- Choisir une température de départ $T=T_0$ et une solution initiale $S=S_0$;
- Générer une solution aléatoire dans le voisinage de la solution actuelle ;
- Comparer les deux solutions selon le critère de Métropolis ;
- Répéter 2 et 3 jusqu'a ce que l'équilibre statistique soit atteint ;
- Décroître la température et répéter jusqu'a ce que le système soit gelé. (Abecasis)

Initialement, la température étant choisie très importante, beaucoup de solutions même celles dégradant la valeur de la fonction objectif sont acceptées, et l'algorithme équivaut à un examen aléatoire de l'espace des solutions. Au fur et à mesure que la température diminue, la majorité des solutions augmentant l'énergie sont refusés, et l'algorithme se ramène à une amélioration itérative classique.

A la température intermédiaire, l'algorithme accorde de temps en temps des transformations qui dégradent la fonction objectif. Il donne la possibilité au système de s'extraire d'un minima local.

Dans le cas où la température est égale à 0, uniquement les solutions optimisant la fonction objectif sont acceptées. L'algorithme se comportera donc comme la méthode de la descente du gradient [56].

V.7.4.3. Initialisation de l'algorithme du recuit simulé :

Aléatoirement, la solution initiale est prise dans l'espace des solutions possibles, ou bien générée par une heuristique classique, telle que la descente du gradient ou l'algorithme glouton. La température initiale doit être aussi élevée, parce que c'est cette dernière qui fixe la probabilité d'accepter ou de refuser les solutions défavorables à l'optimisation de la fonction objectif.

V.7.4.4. Variation de la température :

Deux manières sont possibles pour décroître la température, la décroissance par paliers ou bien la décroissance continue.

Dans le premier cas, pour chaque température, on applique l'algorithme de Métropolis itérativement jusqu'à atteindre un équilibre statistique, puis on diminue la température.

Par contre, dans le deuxième cas on diminue la température d'une façon continue. La loi la plus utilisée couramment est :

$$T_{i+1} = \alpha \cdot T_i \quad (\text{V.9})$$

Où $\alpha < 1$ (généralement, compris entre 0.9 et 0.99), et qui est choisi avec précaution. S'il est choisi trop grand, la température diminuera très rapidement et l'algorithme peut être bloqué dans un minima local. Par contre s'il est choisi trop petit, la température diminuera très lentement et le temps de calcul sera très grand [57].

V.7.4.5. Amélioration de l'algorithme :

L'algorithme du recuit simulé est parfois amélioré en ajoutant une variable qui mémorise la meilleure valeur rencontrée. Sans cela, l'algorithme pourrait converger vers une certaine solution, alors qu'on avait examiné auparavant une solution meilleure [56].

V.7.4.6. La méthode de l'acceptation de seuil (TA):

L'acceptation de seuil proprement dite a été présentée par Dueck et Scheuer (1990), et a été utilisée dans un certain nombre de domaines (Economie, management, ...).

L'approche est une forme de la méthode de Monte Carlo similaire à celle du recuit simulé (SA) qui utilise une recherche locale, dans laquelle un sous-ensemble de solutions est exploré en se déplaçant d'une solution à une solution voisine.

L'acceptation de seuil (TA) surmonte le problème d'arrêt dans des minimums locaux en permettant aussi des mouvements en montée, qui sont un TA qui accepte aussi les nouvelles solutions qui mènent aux valeurs plus élevées de la fonction objectif.

L'acceptation de seuil commence par une solution faisable aléatoire. Étant donné un ordre de seuil donné, de longueur, et des Rounds, on peut voir que TA accepte toujours une solution qui améliore la fonction objectif, mais les détériorations sont seulement acceptées s'ils ne sont pas plus mauvais qu'un seuil particulier. Au fil du temps, les diminutions de seuil au zéro, ainsi TA se transforme en recherche locale classique.

Pour mettre en œuvre l'acceptation de seuil (TA), trois points doivent être spécifiés :

1. La fonction objectif f : le problème donne généralement cette fonction à proximité.
2. La définition de voisinage (la fonction N) : Étant donné une solution candidate, un besoin de définir comment se déplacer de cette solution à une alternative, la solution 'proche'. Mathématiquement, la nouvelle solution doit être dans le voisinage de la solution 'proche'.
3. Les seuils : Étant donné une définition de voisinage, un besoin de déterminer l'ampleur de la détérioration dans la fonction objectif que l'algorithme devrait toujours accepter pour une nouvelle solution.

Tandis que le premier de ces points est d'habitude clair du problème donné, le deuxième et troisième sont étroitement (de près) liés et ont besoin de plus d'attention. De plus grands voisinages exigent souvent des plus grands seuils initiaux et vice versa. On a proposé des méthodes pour produire les seuils d'une façon purement axée sur les données [58-61]

V.8. Application des méthodes d'optimisation utilisées dans le travail :

La détermination des données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires étudiés par les modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC décrits précédemment, nécessite la connaissance des paramètres d'interaction qui doivent être évalués en utilisant des données expérimentales, et en minimisant la fonction objectif :

$$\min f = - \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{N_c} W_{ijk} (x_{ki}^{cal} - x_{ki}^{Exp})^2 \quad (V.10)$$

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

L'abaissement de ces paramètres a été retrouvé par minimisation des écarts entre les compositions calculées et expérimentales. Ces calculs sont réalisés par les différentes méthodes d'optimisation citées précédemment.

Pour la détermination des paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC, on a réalisé un code de calcul en MATLAB basé sur les algorithmes : Simplex-Nelder-Mead (NMS), Quasi-Newton (QN), les algorithmes génétiques (GA), l'acceptation de seuil (Threshold acceptance, TA) et les méthodes hybrides (GA-NMS, GA-QN, TA-NMS, TA-QN).

V.8.1. Test des modèles et prédictions des équilibres :

La qualité de prédiction est mesurée généralement par la déviation moyenne ou RMSD (Root Mean Square Deviation) qui est exprimée par :

$$RMSD = \left(\frac{-f}{N_p N_b N_c} \right)^{0.5} \quad (V.11)$$

Avec N_p , N_b , N_c sont le nombre de phases, de Tie-lines (binodales) et des constituants respectivement.

V.8.2. La méthode Nelder-Mead-Simplex (NMS) :

Cet algorithme est structuré comme suit :

- Choisir la température, le nombre de constituants N_c et le nombre de Tie-lines k .
- Entrer les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie- line
- Evaluer un état initial pour les paramètres du modèle NRTL ou UNIQUAC.
- Optimiser ces paramètres par minimisation de la fonction objectif en utilisant la méthode de minimisation de Simplex-Nelder-Mead (NMS).
- Reprendre les calculs (itérations) jusqu'au critère d'arrêt.

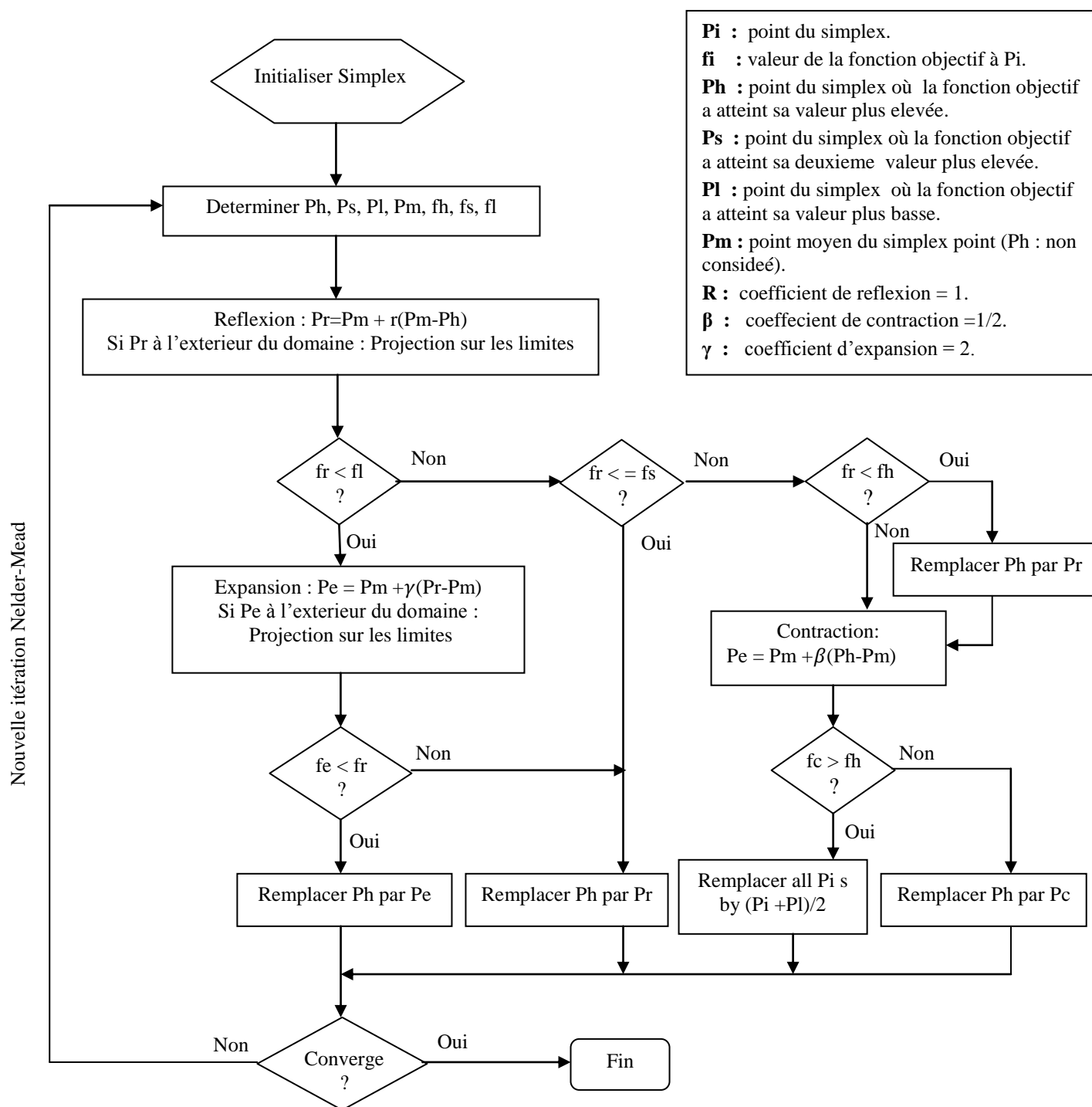


Figure V.6 : Organigramme de la méthode Simplex.

V.8.3. La méthode de Quasi-Newton (QN) :

L'algorithme de cette méthode est structuré comme suit :

1. Choisir le nombre de constituants N_c , le nombre de Tie-lines ainsi que les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line.
2. Choisir une température initiale $T=T_0$.
3. Entrer la fonction à minimiser, sa dérivée, et sa Hessienne éventuellement constante (ou son inverse) qui est censée approcher la dérivée seconde ou la dérivée seconde inverse.
4. Remplacer la Hessienne par une suite d'approximations symétriques définies positives qu'on met à jour à chaque itération (le coût est relativement faible).
5. Chercher la direction de descente par une recherche linéaire.
6. Choisir aléatoirement une solution initiale (approximation).
7. Générer une solution aléatoire dans le voisinage de la solution actuelle.
8. Comparer les deux solutions.
9. Répéter 7 et 8 jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (solution approchée).
10. Test d'arrêt (max d'itérations) [1, 62, 63].

V.8.4. Les algorithmes génétiques (GA) :

Le fonctionnement d'un algorithme génétique décrit par Mélanie (1996) est structuré comme suit :

1. Choisir la température, le nombre de constituant N_c , le nombre de Tie-line k ainsi que les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line.
2. Générer aléatoirement une population de chromosomes P .
3. Évaluer de la fonction objectif de chaque chromosome.
4. Créer une nouvelle population en répétant les étapes suivantes jusqu'à ce que la nouvelle population soit complète :
 - a. Sélectionner deux chromosomes parents en fonction de leur fitness.
 - b. Croiser les deux parents pour former deux nouveaux chromosomes (enfants) avec une probabilité de croisement. Si les deux parents ne sont pas croisés, les enfants sont une réplique exacte des parents.
 - c. Muter les nouveaux enfants avec une probabilité de mutation,
 - d. Placer les deux nouveaux enfants dans la population.

5. Utiliser la nouvelle population pour la prochaine exécution de l'algorithme.
6. Si la condition d'arrêt est satisfaite, alors arrêter la recherche et retenir la meilleure solution. dans le cas contraire, continuer à l'étape 8.
7. Retourner à l'étape 2.

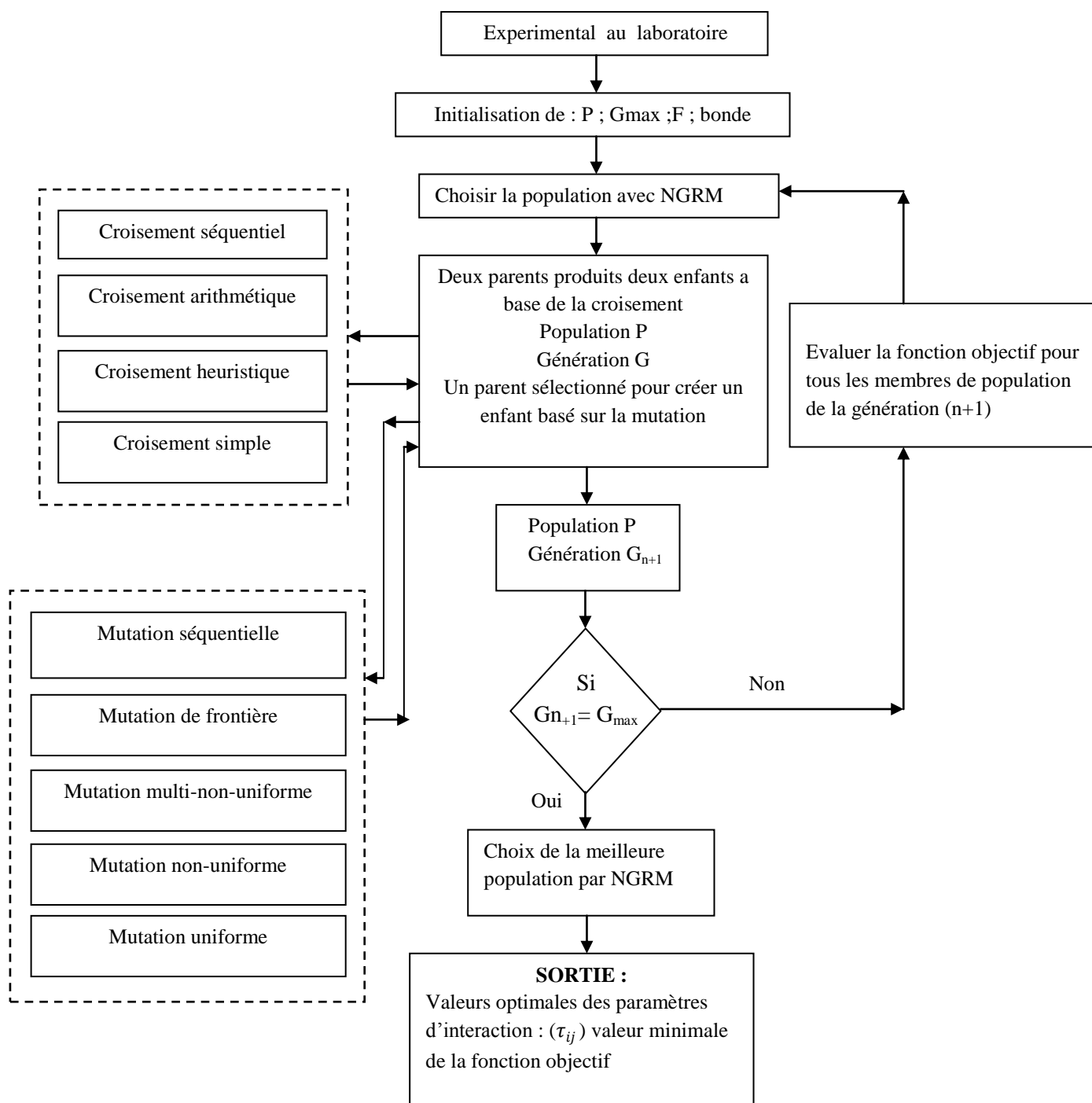


Figure V.7 : Organigramme des algorithmes génétiques [8].

V.8.5. La méthode de l'acceptation de seuil (Threshold acceptance, TA) :

L'algorithme de cette méthode est similaire à celui du recuit simulé (SA), et il est structuré de la manière suivante :

1. Choisir le nombre de constituant N_c , le nombre de Tie-line k ainsi que les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line.
2. Choisir une température initiale (Threshold temperature $T=T_0$)
3. Choisir une solution initiale $x = x^0$.
4. Générer une solution aléatoire dans le voisinage de la solution actuelle.
5. Comparer les deux solutions selon le critère de Métropolis:

$$\Delta E = f(x^{\text{new}}) - f(x^0)$$

6. Répéter 4 et 5 jusqu'a ce que l'équilibre statistique soit atteint.
7. Diminuer la température et répéter jusqu'a ce que le système atteindra le minimum.

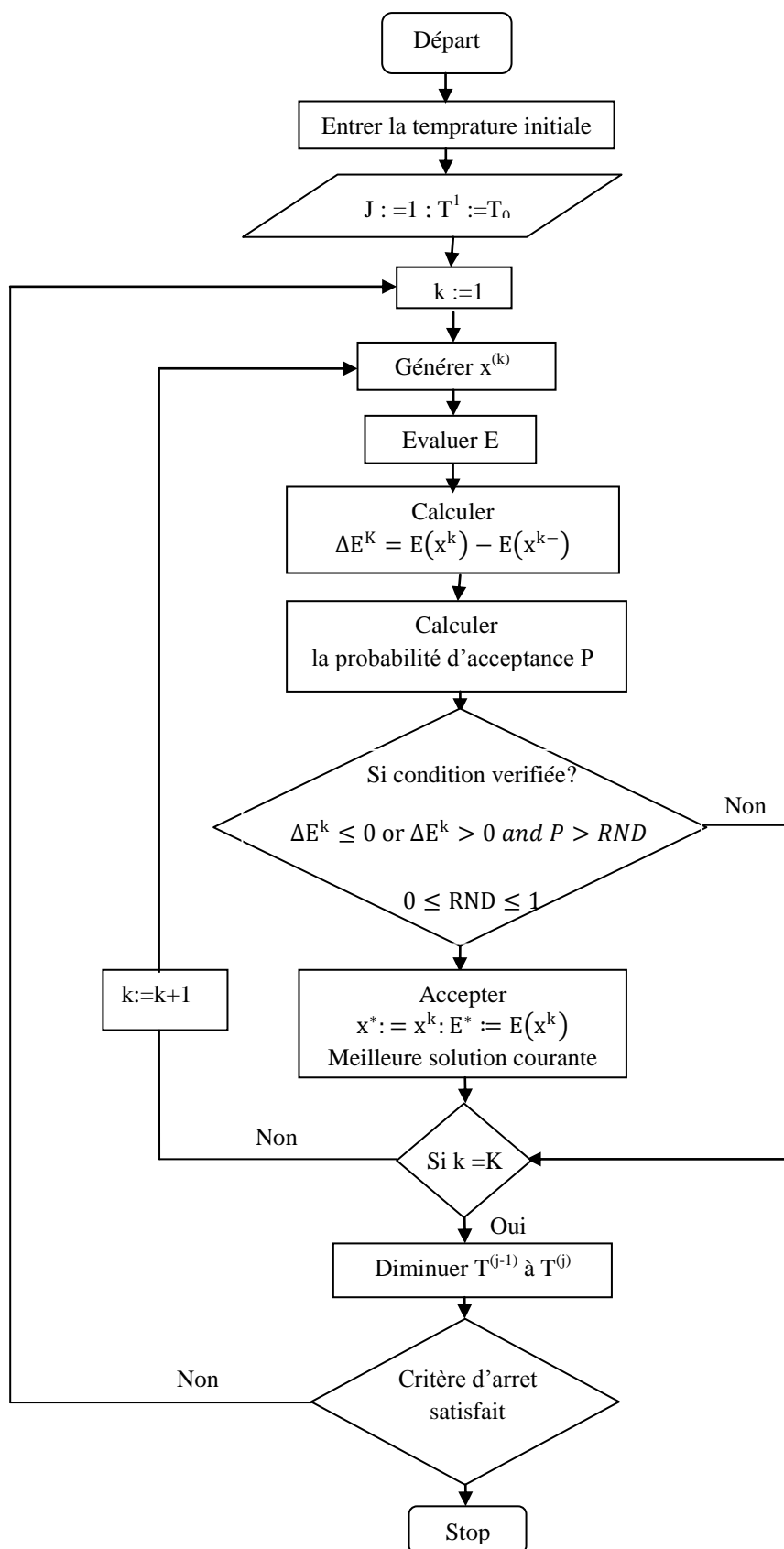


Figure V.8 : Organigramme de la méthode de l'acceptation de seuil (Treshold acceptance,TA)

V.8.6. Les méthodes hybrides étudiées :

Nous développons dans notre travail, une méthode hybride combinant des méthodes d'optimisation déterministes et stochastiques, telles que les méthodes appliquant les algorithmes génétiques, ou l'acceptation de seuil (Treshold acceptance) avec la méthode de Nelder-Mead-Simplex ou bien avec la méthode Quasi-Newton pour estimer les paramètres d'interaction du modèle NRTL et UNIQUAC. Ensuite, nous avons remarqué une grande amélioration en matière de résultats retrouvés. Nous proposons dans ce travail quatre algorithmes hybrides qui ont des performances différentes et qui sont plus efficaces que les algorithmes génétiques ou le recuit simulé appliqués tous seuls. Un algorithme hybridé est structuré comme suit :

V.8.6.1. Les algorithmes génétiques hybrides :

1. Choisir la température, le nombre de constituant N_c , le nombre de Tie-line k et les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line.
2. Générer aléatoirement une population de chromosomes P .
3. Évaluer la fonction objectif de chaque chromosome.
4. Vérifier le critère d'arrêt.

4.1.Non

- a) Croiser et muter les nouveaux enfants pour former une nouvelle population, avec les deux paramètres de l'algorithme génétique (croisement et mutation).
- b) Retourner à l'étape 2.

4.2.Oui

- a) Passer la meilleure solution (vecteur optimale des paramètres d'interaction) de l'algorithme génétique GA à la méthode de Nelder-Mead-Simplex/Quasi-Newton.
- b) Vérifier le critère d'arrêt de la méthode Nelder-Mead-Simplex/Quasi-Newton et afficher les résultats.

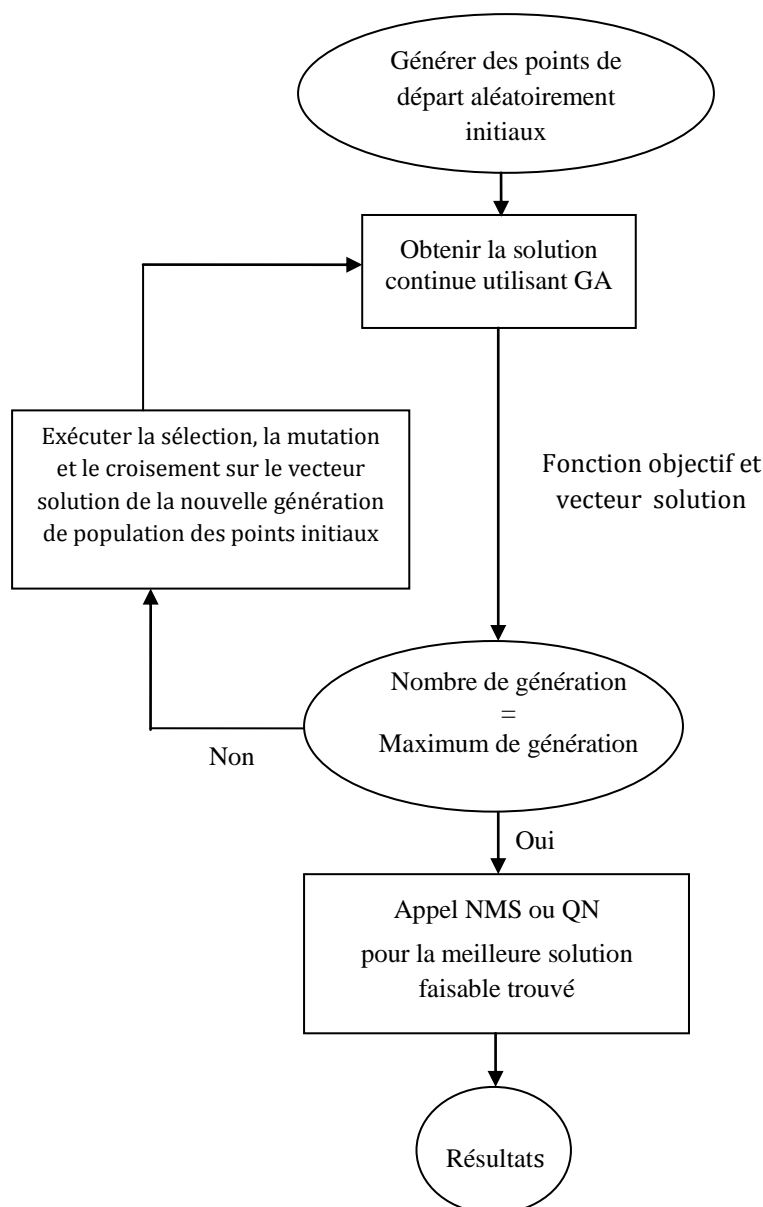


Figure V.9 : Organigramme des méthodes hybrides (GA hybride).

V.8.6.2. L'acceptation de seuil (Theshold acceptance, TA) hybride :

1. Choisir la température, le nombre de constituant N_c , le nombre de Tie-line k et les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line.
2. Générer une solution aléatoire avec la méthode de l'acceptation de seuil (Threshold acceptance, TA) dans le voisinage de la solution initiale.

3. Comparer les deux solutions.

3.1. Non

a. Répéter 2 et 3 jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

3.2. Oui

Passer la meilleure solution (vecteur optimale des paramètres d'interaction) de la méthode de l'acceptation de seuil (Threshold acceptance, TA) à la méthode de Nelder-Mead-Simplex / Quasi-Newton (QN).

4. Vérifier le critère d'arrêt de la méthode de Nelder-Mead-Simplex / Quasi-Newton et afficher les résultats.

V.9. Références citées dans le chapitre V :

- [1] J. F. Bonnans, J. Ch. Gilbert, C. Lemaréchal, C. Sagastizábal. Numerical Optimization-Theoretical and Numerical Aspects, 2006.
- [2] G.M. Ostrovsky, G.W. Mikhailow., Discrete optimization of chemical processes, Computers & Chemical Engineering Volume 14, Issue 1, January 1990, Pages 111–117.
- [3] G.M. Ostrovsky et al., Optimization of chemical processes with dependent uncertain parameters, Chemical Engineering Science Volume 83, 3 December 2012, Pages 119– 127.
- [4] G.M. Ostrovsky, et al. Flexibility analysis and optimization of chemical plants with uncertain parameters, Computers & Chemical Engineering Volume 18, Issue 8, August 1994, Pages 755–767.
- [5] C.D. Siebenthal, R. Aris, Studies in optimization—VI The application of Pontryagin's methods to the control of a stirred reactor, Chemical Engineering Science Volume 19, Issue 10, October 1964, Pages 729–746.
- [6] S.Bouri., Optimisation de la production et de la structure d'énergie électrique par les colonies de fourmis, thèse de doctorat, université Jilali Liabès, 2007.
- [7] H. Hachimi. Hybridations d'algorithmes metaheuristiques en optimisation globale et leurs applications, thèse de doctorat, Université mohamed V ,Rabat, Maroc, et INS Rouen, 2013.
- [8] A. Marzougui, Experimentation, simulation et optimisation des équilibres de phases, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, 2013.
- [9] G. Wozny and P. Li (2000) Planning and optimization of dynamic plant operation, Applied thermal Engineering, 20 (15-16), 1393-1407.

- [10] V. Pontryagin, V. Boltyanskii, R. Gamkrelidze, & Mishchenko, The mathematical theory of optimal processes. New York: Interscience Publishers Inc. 1962
- [11] L.T. Biegler, A.M. Cervantes, A. Wächter, Advances in simultaneous strategies for dynamic process optimization, *Chemical Engineering Science*, 57 (4) : 575-593.
- [12] A. Cervantes, and L.T. Biegler, Optimization strategies for dynamic systems. In Floudas, C. and Pardalos, P. (Eds), *Encyclopedia of Optimization*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [13] S.R. Pushpavanam, S. Rao, and I. Khan, Optimization of a biochemical fed-batch reactor using sequential quadratic programming, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (5) : 1998-2004.
- [14] A. Cervantes, S. Tonelli, A. Brandolin, A. Bandoni, and L. Biegler, Large-scale dynamic optimization of a low density polyethylene plant, *Computers & Chemical Engineering*, 24 (2-7): 983-989.
- [15] E. Chekhova, P.I. Barton, and A. Gorak, Optimal operation processes of discrete-continuous biochemical processes, *Computers & Chemical Engineering*, 24 (2-7) : 1167-1173.
- [16] M.A. Fikar, A. Latifi, J.P. Corriou, and Y. Creff, CVP-based optimal control of an industrial depropanizer column, *Computers and Chemical Engineering*, 24 (2-7) : 909- 915.
- [17] E. Balsa-Canto, A.A. Alonso, and J.R. Banga, A novel, efficient and reliable method for thermal process design and optimization. Part I : theory., *Journal of Food Engineering*, 52 : 227-234.
- [18] S.E. Zorrilla, J.R. Banga, and R.P. Singh, Dynamic optimization of double-sided cooking of meat patties, *Journal of Food Engineering*, 58 (2) : 173-182.
- [19] H.G. Bock, & K.J. Plitt, A multiple shooting algorithm for direct solution of optimal control problems. Ninth IFAC world congress, Budapest, 1984.
- [20] D.B. Leineweber, I. Bauer, H.J. Bock, and J.P. Schlöder, An efficient multiple shooting based reduced SQP strategy for large-scale dynamic process optimization. Part 1: Theoretical aspects., *Computers and Chemical Engineering* 27 (2003) 157-166.
- [21] Spendley, W., Hext, G.R. and Himsworth, F.R. (1962) Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary design, *Technometrics*, 4 : 441-461.
- [22] R. Luus, O.N. Okongwu, and G. Casamatta, Towards practical optimal control of batch reactors, *Chemical Engineering Journal*, 75 (1), 1-9.

- [23] J.R. Banga, E. Balsa-Canto, C.G. Moles and A.A. Alonso, Improving food processing using modern optimization methods, *Trends in Food Science and Technology*, 14 (4) : 131-144.
- [24] E.F. Carrasco, and J.R. Banga, Dynamic optimization of batch reactors using adaptive stochastic algorithms, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (6), 2252-2261.
- [25] D.E. Goldberg, Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning, Addison-Wesley Publishing Company, N.Y, 1989.
- [26] M.H. Lee, C. Han, and K.S. Chang, Dynamic optimization of a continuous polymer reactor using a modified differential evolution algorithm, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (12), 4825-4831.
- [27] K. Zuo and W.T.Wu (2000) Semi-realtime optimization and control of a fed-batch fermentation system, *Computers & Chemical Engineering*, 24 (2-7) : 1105-1109.
- [28] W. Zhao, D. Chen, et S. Hu, Optimizing operating conditions based on ANN and modified Gas, *Computers & Chemical Engineering*, 24, 61-65.
- [29] M. Dorigo, V. Maniezzo, & A. Coloni, The ant system: optimization by a colony cooperating agents. *IEEE Transactions on Systems, Man & Cybernetics*, B26, 29-41, 1996.
- [30] V.K. Jayaraman, B.D. Kulkarni, & P. Shelokar, (2000). Ant colony framework for optimal design and scheduling of batch plants. *Computers & Chemical Engineering*, 24, 1901.
- [31] R.W. Becker, and G.V. Lago, A global optimization algorithm, In *Proceedings of the 8th Allerton Conference on Circuits and Systems Theory*, 3-12, 1970.
- [32] C. Juselius, A topographical method for global optimization, Master thesis, Abo Akademi (In Swedish), 1989.
- [33] S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt, and M.P. Vecchi, Optimization by Simulated Annealing, *Science*, 220,671-680, 1983.
- [34] P.J.M. Van Laarhoven, and E.H.L. Aarts, Simulated annealing: Theory and applications. In *Mathematics and its applications*. Dordrecht : D. Reidel, 1988.
- [35] C. Wang, H. Quan, and X. Xu, Optimal design of multiproduct batch chemical processes using tabu search, *Computers & Chemical Engineering*, 23 (3), 427-437.
- [36] A.V. Levy, and A. Moltalvo, The tunneling algorithm for the global minimization of functions, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* 6 : 15-29, 1985.
- [37] V.I. Norkin, G.C. Pflug, and A. Ruszczyński, A branch and bound method for stochastic global optimization. Working Paper: WP-96-xxx, IIASA, Austria, 1996.

- [38] R. Desai, and R. Patil, SALO : Combining simulated annealing and local optimization for efficient global optimization. In Proceedings of the 9th Florida AI Research symposium (FLAIRS-'96), Key West, FL, pp. 233-237, 1996.
- [39] W. Mekarapiruk, and R. Luus, Optimal control by iterative dynamic programming with deterministic and random candidates for control, Industrial and Engineering chemistry Research, 39 : 84-91, 2000.
- [40] Spendley, W., Hext, G.R. and Himsworth, F.R., Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary design, Technometrics, 4 : 441-461, 1962.
- [41] K.A. De Jong, Analysis of the behaviour of class genetic adaptive systems, PhD thesis, University of Michigan, Dissertation abstract international, 36(10), 5140.
- [42] D.E. Goldberg, sizing populations for serial and parallel genetic algorithms, 1989, Int. Conf. genetic algorithms.
- [43] D. Beasley, D.R. Bull, R. Martin, An Overview of genetic algorithms, Part 1: fundamentals, 1993, University computing, 15, 58-69.
- [44] D. Beasley, D.R. Bull, R. Martin, An Overview of genetic algorithms, Part 2: research topics, 1993, University computing, 15, 170-180.
- [45] Z. Michalewicz, Genetic algorithms + Data structure = Evolution programs, 1994, springer-Verlag.
- [46] S., Martello S., Osman I.H., Roucairol C. (eds.) Meta- Heuristics: Advances and Trends in Local Search Paradigms for Optimization, Kluwer, Boston, 1999.
- [47] O. Hadji, Contribution en développement de méthodes d'optimisation stochastiques. Application à la conception des dispositifs électrotechniques. Thèse de doctorat, Université de Lille, 2003.
- [48] Jin-Kao Hao, Philippe Galinier, Michel Habib, Méta heuristiques pour l'optimisation combinatoire et l'affectation sous contraintes, Revue d'Intelligence Artificielle, Vol : No. 1999.
- [49] M. Dorigo, Optimization, learning and natural algorithms, Ph.D. Thesis, Politecnico di Milano, Milano, 1992.
- [50] S. Chen, S. Smith., Commonality and genetic algorithms. Technical Report CMU- RITR-96-27, The Robotic Institute, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, 1996.
- [51] C.A. Coello, Theoretical and numerical constraint-handling techniques used with evolutionary algorithms: A survey of the state of the art, 2002, Computer methods in applied mechanics and engineering, 191(11-12), 1245-1287.

- [52] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt and M. P. Vecchi. Optimization by Simulated Annealing, *Science*, 220(4598): 671-680, 1983
- [53] V. Černý. A thermodynamical approach to the travelling salesman problem: an efficient simulation algorithm. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 45:41-51, 1985
- [54] Metropolis, Nicholas; Rosenbluth, Arianna W.; Rosenbluth, Marshall N.; Teller, Augusta H.; Teller, Edward., "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines". *The Journal of Chemical Physics* 21 (6): 1087, 1953.
- [55] Olivier François., global optimization with exploration/selection Algorithms and simulated annealing, *The Annals of Applied Probability*, 2001, Vol. 0, No. 0, 1–24.
- [56] AARTS, E. H. L and KORST, J. H.M., *Simulated Annealing and Boltzmann Machines.*, Wiley, New York, 1988.
- [57] E.K. Burke and G. Kendall, "Evaluation of Two Dimensional Bin Packing Problem using the No Fit Polygon", *Proceedings of the 26th International Conference on Computers and Industrial Engineering*, Melbourne, Australia, 15-17 December 1999, pp 286-291.
- [58] Dueck, G. and T. Scheuer (1990). Threshold Accepting. A general purpose optimization algorithm superior to simulated annealing. *Journal of computational physics* 90, 161-175.
- [59] Moscato, P. and J. Fontanari (1990). Stochastic versus deterministic update in simulated annealing. *Physics letters A* 146, 204-208.
- [60] Winker, P. (2001). *Optimization heuristics in econometrics: Applications of Threshold Accepting.* Wiley.
- [61] Winker, P. and K. Fang (1997). Application of Threshold-Accepting to the evaluation of the discrepancy of a set of points. *SIAM Journal on Numerical Analysis* 34, 2028-2042.
- [62] J.Charles. GILBERT. Mise à jour de la métrique dans les méthodes de quasi-Newton réduites en optimisation avec contraintes d'égalités. *Modélisation mathématiques et analyse numérique*. Tome 22 N 2. Page 261,262. (1988).
- [63] J.Charles. GILBERT. Optimisation différentiable. Théorie et algorithme. Résumé du cours. Page 55. (1988).
- [64] Haelterman, Rob (2009). "Analytical study of the least squares quasi-Newton method for interaction problems". PhD Thesis, Ghent University. Retrieved 2014-08-14.
- [65] J. Nocedal and S. J. Wright, *Numerical Optimization* (2006), chapters 6 and 7
- [66] J. E. Dennis and R. B. Schnabel, *Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations* (1983).

Chapitre VI

Résultats et discussions

Chapitre VI

Résultats et discussions

VI.1. Introduction:

Dans un premier temps, on aborde ce chapitre par les résultats expérimentaux obtenus pour le système trichlorométhane (1), acide acétique (2), eau (3) à 16 °C et à 17 °C où les courbes binodales ont été déterminées en utilisant la méthode du point trouble "Cloud point", et l'indice de réfraction des systèmes binaires qui est mesuré en utilisant un réfractomètre. Ainsi les données du deuxième système étudié cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75 °C et à 100 °C sont tirées de la littérature [1]

Ensuite, on étudie attentivement l'extension et l'adaptation des modèles thermodynamiques UNIQUAC et NRTL pour le calcul des paramètres d'interaction avec et sans hybridation des systèmes considérés. Les algorithmes d'optimisation considérés ont fait l'objet de tests préalables appelés tests de performances.

VI.2. Résultats expérimentaux du système trichlorométhane(1), acide acétique(2), eau(3):

VI.2.1. Détermination des données d'équilibre liquide-liquide du système trichlorométhane(1), acide acétique(2), eau(3) :

Les données d'équilibre liquide-liquide pour le système ternaire ont été obtenues au moyen de la détermination de la courbe de solubilité par la méthode du point trouble "Cloud point". Pour le système, des mélanges binaires de masse connue des deux constituants présentant une miscibilité partielle ou totale (solvant+soluté), sont préparés. Le troisième constituant est ajouté progressivement au mélange, ensuite il est agité à température ambiante jusqu'à disparition de la turbidité au point trouble. Les courbes de miscibilité sont obtenues en utilisant les fractions massiques des différents constituants du mélange ternaires. Ensuite, les lignes d'attaches ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction.

L'indice de réfraction de chaque phase à l'équilibre correspond à chaque extrémité des lignes d'attaches est mesuré pour pouvoir déterminer les compositions.

Les résultats expérimentaux d'équilibre pour ce système considéré trichlorométhane (1), acide acétique (2), eau (3) obtenus à température ambiante selon la procédure expérimentale décrite précédemment sont présentés en annexe.

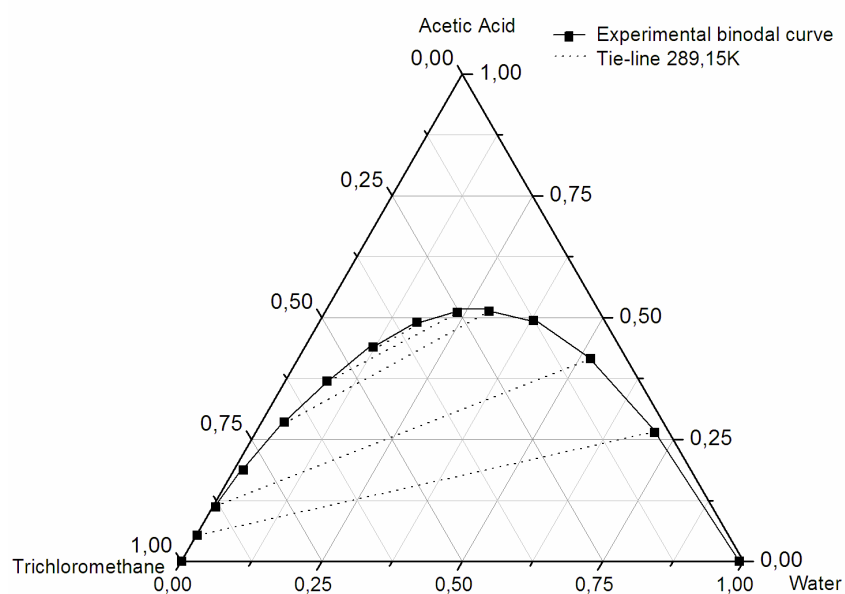


Figure VI.1 : Données d'équilibre (conodales et courbe de miscibilité) du système ternaire trichlorométhane (1), acide acétique (2), eau (3) à 1 atm et 289.15K.

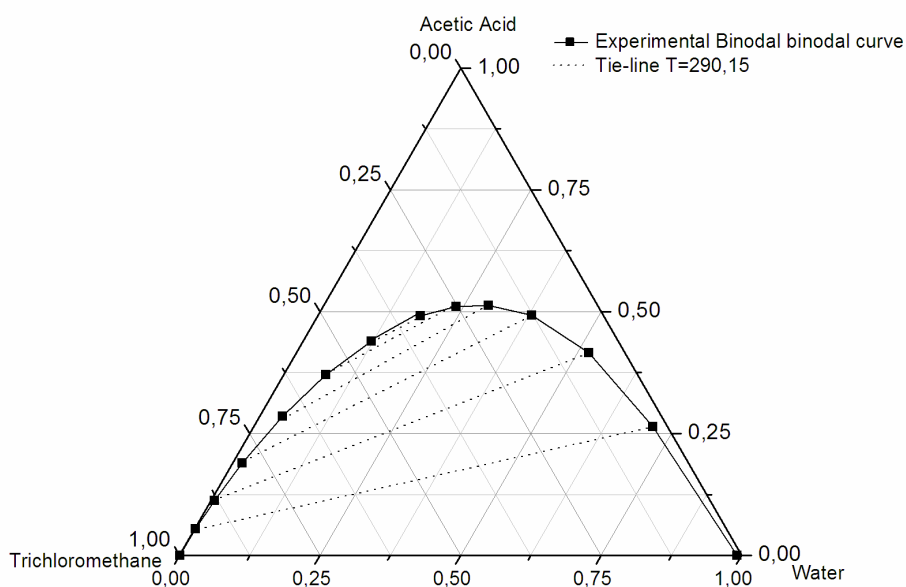


Figure VI.2 : Données d'équilibre (conodales et courbe de miscibilité) du système ternaire trichlorométhane (1), acide acétique (2), eau (3) à 1 atm et 290.15K

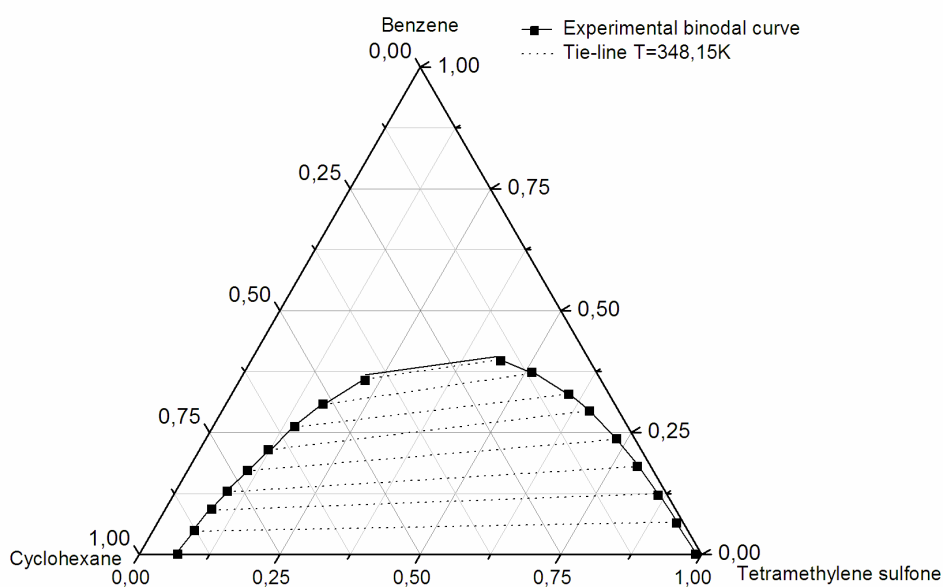


Figure VI.3 : Données d'équilibre (conodales et courbe de miscibilité) du système ternaire Cyclohexane(1), Benzène(2), Tetraméthylène sulfone(3) à 348.15K.

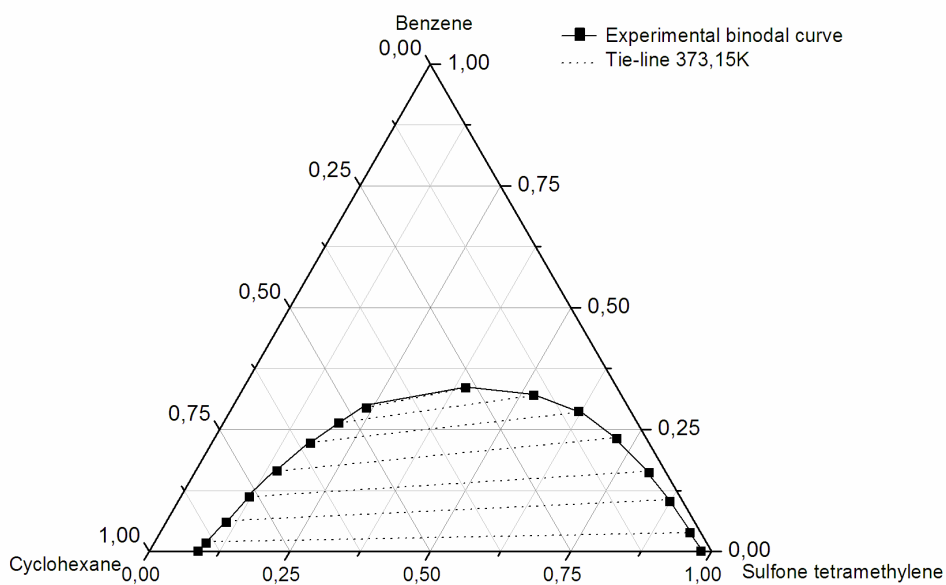


Figure VI.4 : Données d'équilibre (conodales et courbe de miscibilité) du système ternaire Cyclohexane(1), Benzène(2), Tetraméthylène sulfone(3) à 373.15K.

VI.2.2. Fiabilité des données d'équilibre liquide-liquide :

La fiabilité des résultats est examinée en utilisant les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand [1,2], qui sont données par les équations suivantes :

$$\ln\left(\frac{1-w_R(3)}{w_R(3)}\right) = A_1 + B_1 \ln\left(\frac{1-w_L(1)}{w_L(1)}\right) \quad (\text{VI.1})$$

$$\ln\left(\frac{w_R(2)}{w_R(3)}\right) = A_2 + B_2 \ln\left(\frac{w_L(2)}{w_L(1)}\right) \quad (\text{VI.2})$$

Où $w_R(i)$ et $w_L(i)$ sont les fractions des constituants i dans les deux phases aqueuse et organique respectivement. Un facteur de corrélation R près de 1 montre la bonne uniformité des résultats. Les coefficients de corrélation et les valeurs de R sont déterminés par ORIGINPRO 7.0.

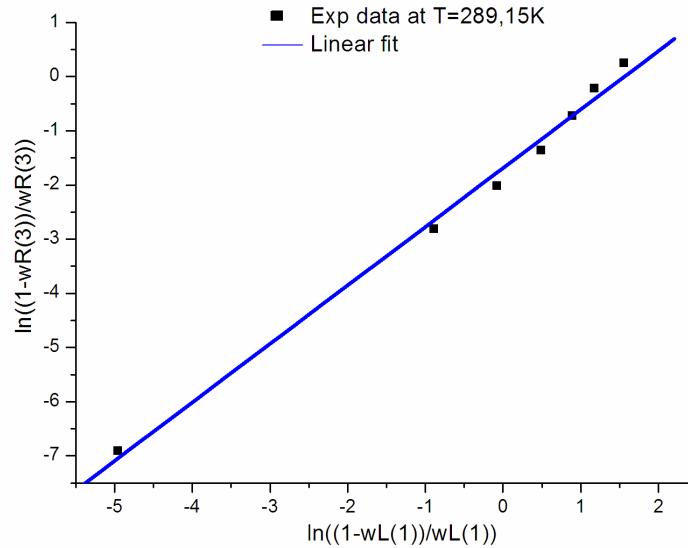


Figure VI.5 : Courbe de corrélation d'Othmer-Tobias pour le système ternaire Trichlorométhane-Acide acétique-Eau T=289.15K.

Paramètres	Valeurs	Erreurs
A ₁	-1.68778	0.08434
B ₁	1.0814	0.04061
R	0.99649	
SD	0.22139	
N	7	
P	< 0.0001	

Tableau VI.1: Corrélation d'Othmer-Tobias des Tie-lines pour le système Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=289.15K.

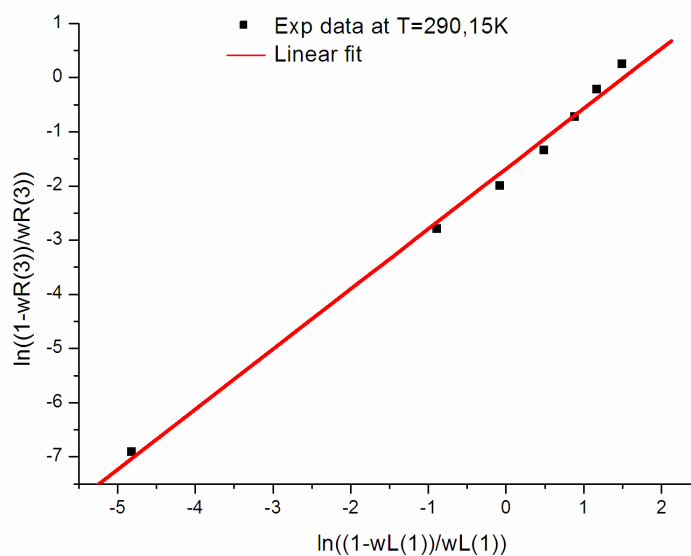


Figure VI.6 : Courbe de corrélation d'Othmer-Tobias pour le système ternaire Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=290.15K.

Paramètres	Valeurs	Erreurs
A_1	-1.68003	0.08005
B_1	1.11041	0.03957
R	0.9684	
SD	0.21016	
N	7	
P	< 0.0001	

Tableau VI.2 : Corrélation d'Othmer-Tobias des Tie-lines pour le système ternaire Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=290.15K.

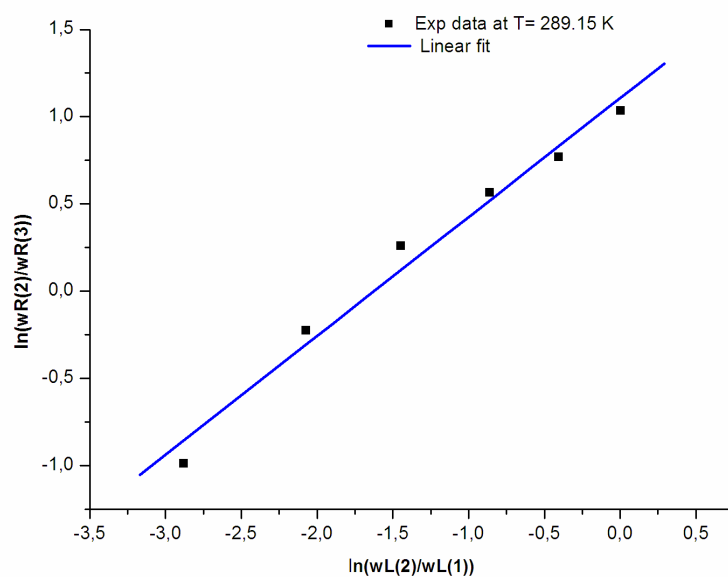


Figure VI.7 : Courbe de corrélation de Hand pour le système ternaire Trichlorométhane-Acide acétique-Eau T=289.15K.

Paramètres	Valeurs	Erreurs
A ₂	1.10681	0.07834
B ₂	0.68132	0.0486
R	0.98997	
SD	0.11704	
N	6	
P	1.50345E-4	

Tableau VI.3 : Corrélation de Hand des Tie-lines pour le système ternaire
Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=289.15K.

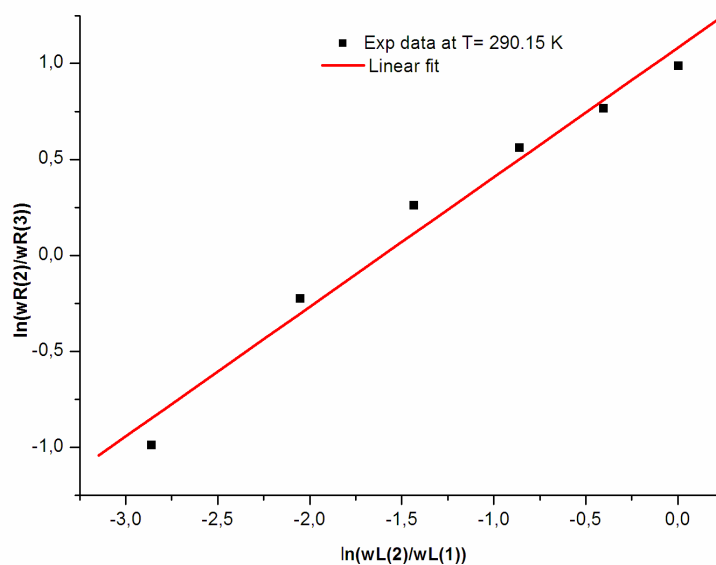


Figure VI.8 : Courbe de corrélation de Hand pour le système ternaire ternaire
Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=290.15K.

Paramètres	Valeurs	Erreurs
A ₂	1.08215	0.08303
B ₂	0.67506	0.05193
R	0.98837	
SD	0.12403	
N	6	
P	2.02021E-4	

Tableau VI.4 : Corrélation de Hand des Tie-lines pour le système ternaire
Trichlorométhane-Acide acétique-Eau à T=290.15K.

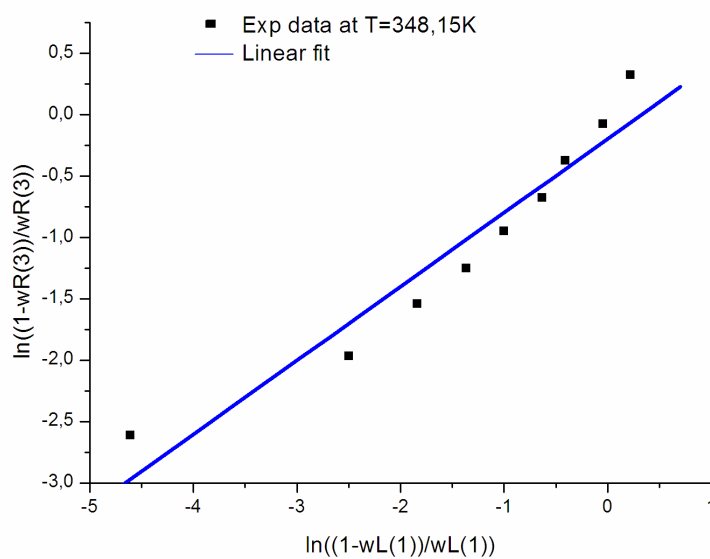


Figure VI.9 : Courbe de corrélation d'Othmer-Tobias pour le système ternaire
Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène Sulfone à T=348.15K.

Paramètres	Valeurs	Erreurs
A ₁	-0.19744	0.12627
B ₁	0.60178	0.0646
R	0.96196	
SD	0.27309	
N	9	
P	< 0.0001	

Tableau VI.5 : Corrélation d'Othmer-Tobias des Tie-lines pour le système ternaire
Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène sulfone à T=348.15K

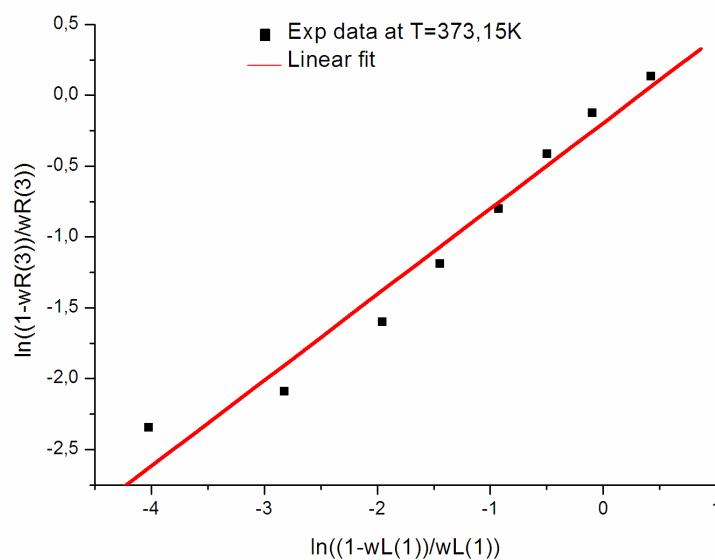


Figure VI.10 : Courbe de corrélation d'Othmer-Tobias pour le système ternaire
Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène Sulfone à T=373.15K.

Paramètres	Valeurs	Erreurs
A_1	-0.19452	0.09502
B_1	0.60573	0.04802
R	0.98166	
SD	0.18756	
N	8	
P	< 0.0001	

Tableau VI.6 : Corrélation d'Othmer-Tobias des Tie-lines pour le système ternaire
Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène Sulfone à T=373.15K

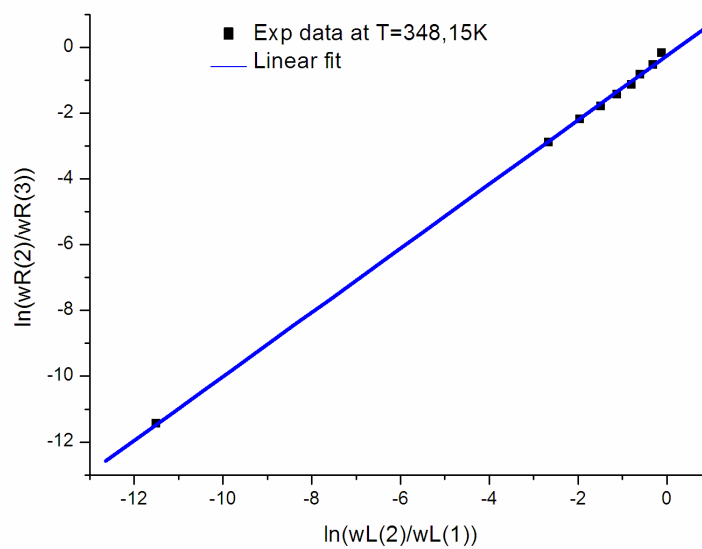


Figure VI.11 : Courbe de corrélation de Hand pour le système ternaire
Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène sulfone à T=348.15K.

Paramètres	Valeurs	Erreurs
A ₂	-0.25626	0.0407
B ₂	0.97521	0.01004
R	0.99963	
SD	0.10084	
N	9	
P	< 0.0001	

Tableau VI.7 : Corrélation de Hand des Tie-lines pour le système ternaire
Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène sulfone à T=348.15K.

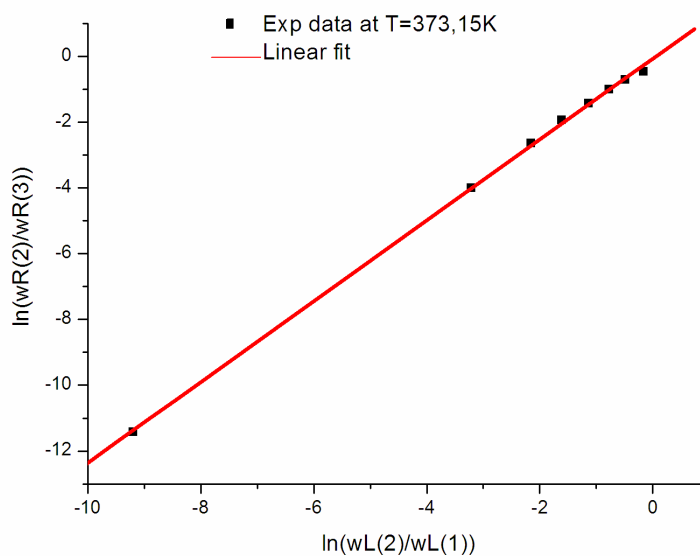


Figure VI.12 : Courbe de corrélation de Hand pour le système ternaire
Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène sulfone à T=373.15K.

Paramètres	Valeurs	Erreurs
A ₂	-0.06563	0.0477
B ₂	1.23005	0.01321
R	0.99965	
SD	0.10263	
N	8	
P	< 0.0001	

Tableau VI.8 : Corrélation de Hand des Tie-lines pour le système ternaire Cyclohexane-Benzène-Tetraméthylène Sulfone à T=373.15K.

VI.3. Calculs des paramètres d'interaction en utilisant les modèles UNIQUAC et NRTL:

Dans cette partie de calcul, et afin de calculer les paramètres d'interaction dont les valeurs sont les plus optimales avec les modèles UNIQUAC et NRTL, nous avons développé des programmes de calcul en MATLAB fondé sur les méthodes de minimisation du Nelder-Mead-Simplex NMS, les algorithmes génétiques GA, la méthode Quasi-Newton QN, la méthode de l'acceptance de seuil TA, ainsi que les méthodes hybrides GA-NMS, GA-QN, TA-NMS, TA-QN.

Une analyse est faite des paramètres de contrôle de chaque méthode d'optimisation, qui nous permet de trouver les intervalles sur lesquels on doit opérer et où les méthodes convergent le plus rapidement possible. Les résultats ensuite seront comparés à ceux existants dans la littérature.

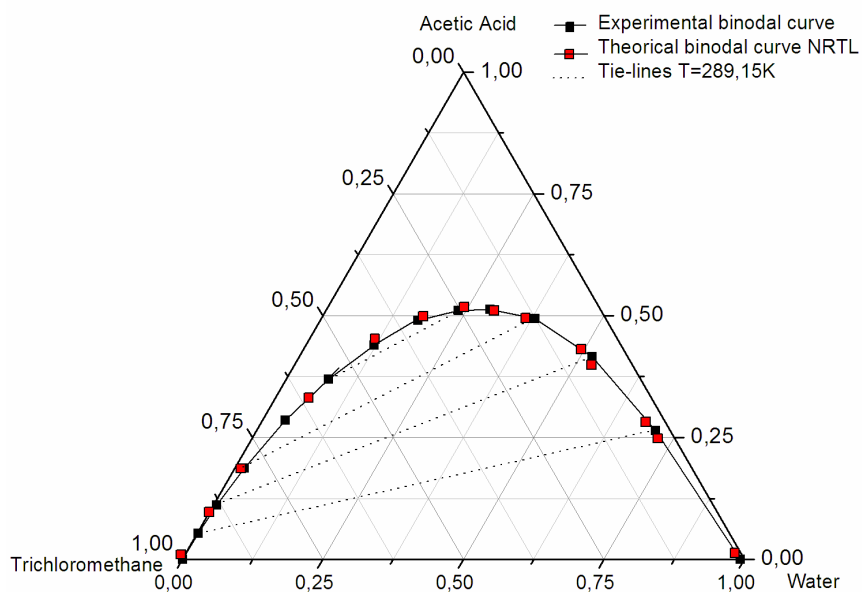


Figure VI.13: Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par NMS en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.

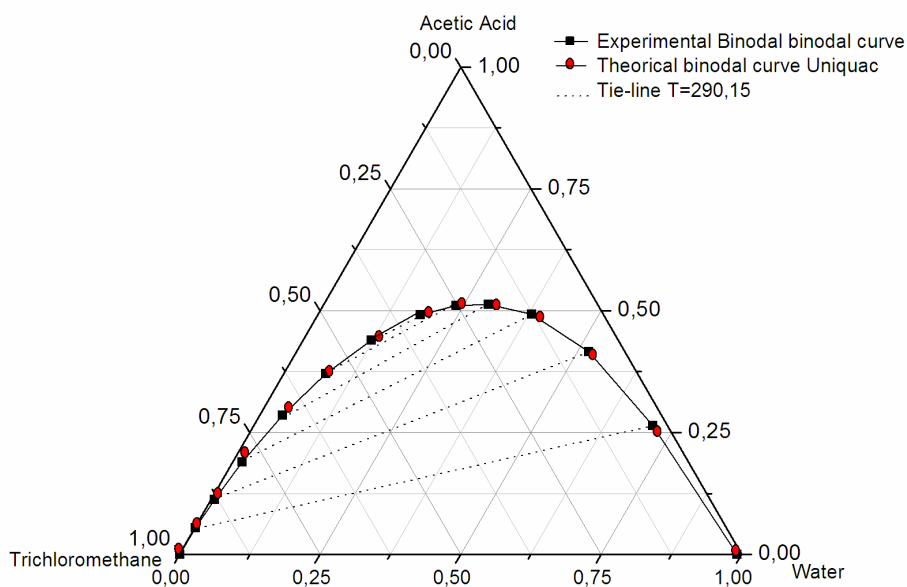


Figure VI.14 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par NMS en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 290.15K.

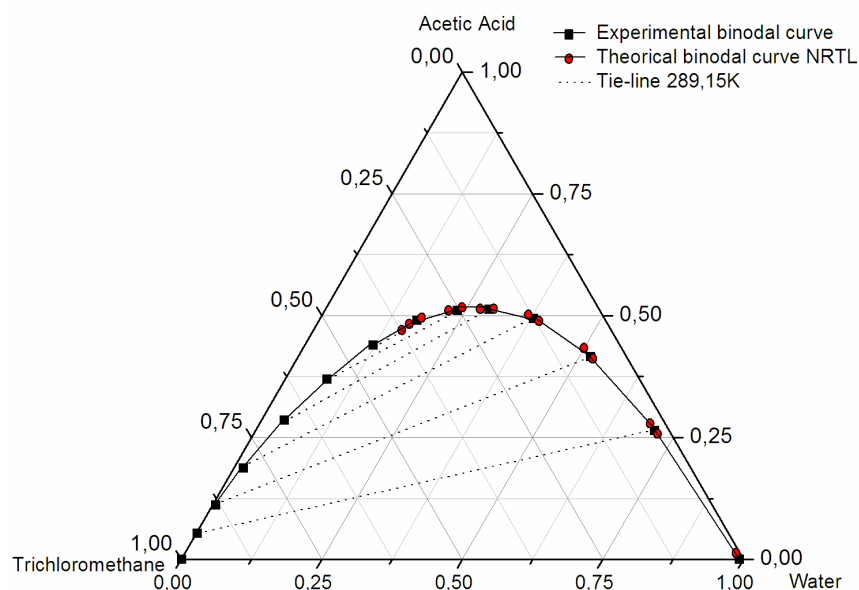


Figure VI.15 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par **GA** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.

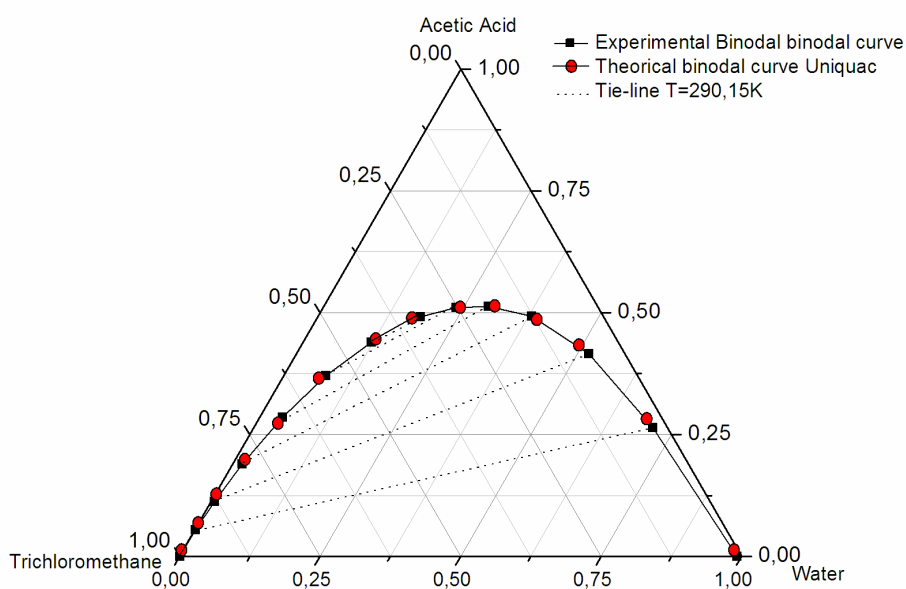


Figure VI.16 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par **QN** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 290.15K.

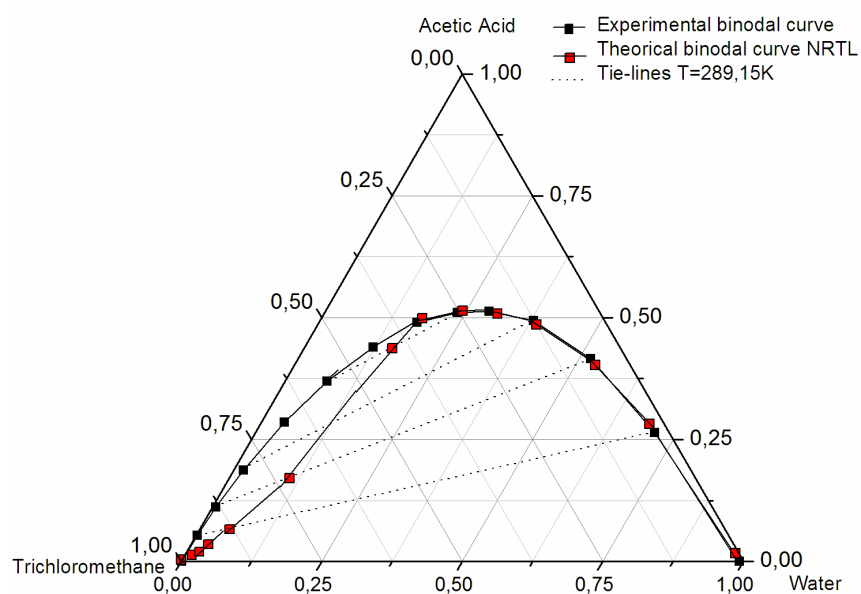


Figure VI.17 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par TA en utilisant NRTL du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.

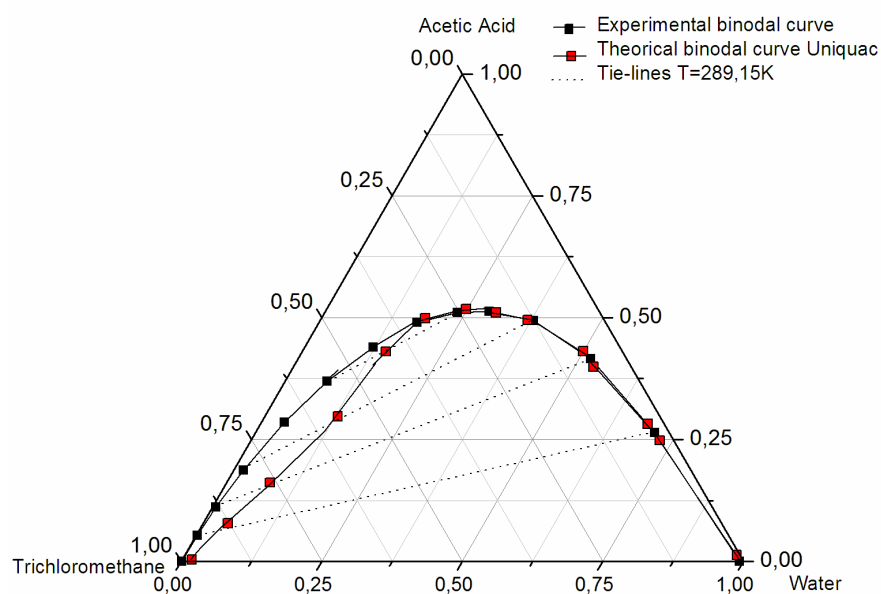


Figure VI.18 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par TA en utilisant UNIQUAC du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.

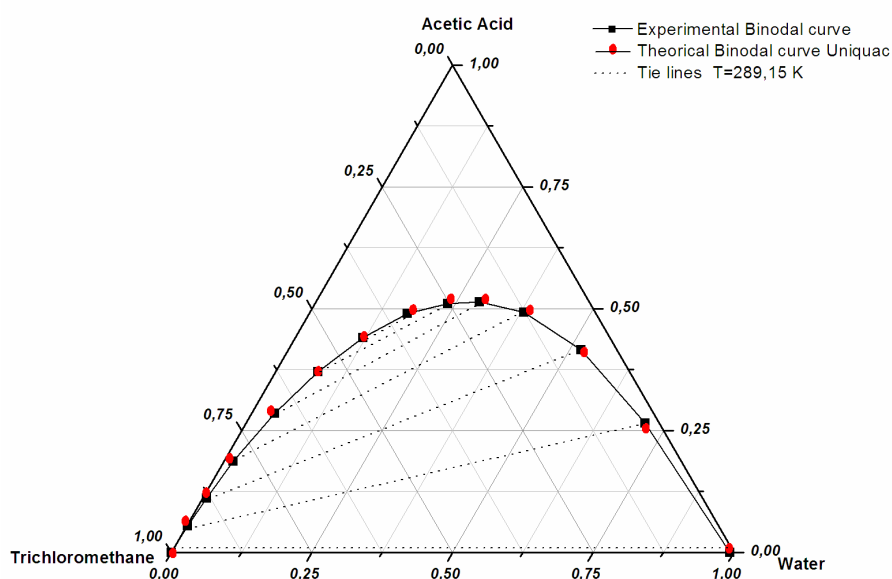


Figure VI.19 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par **GA-NMS** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.

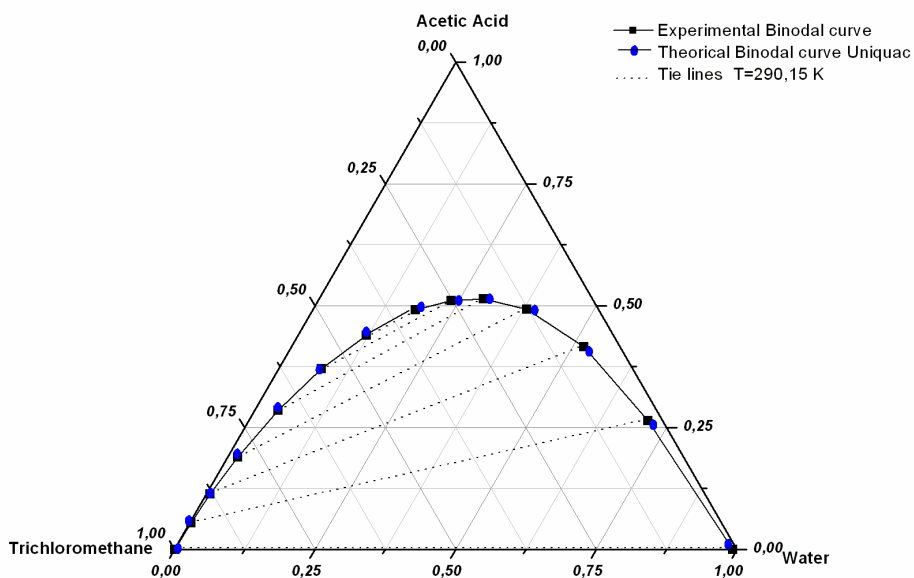


Figure VI.20 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par **GA-NMS** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 290.15K.

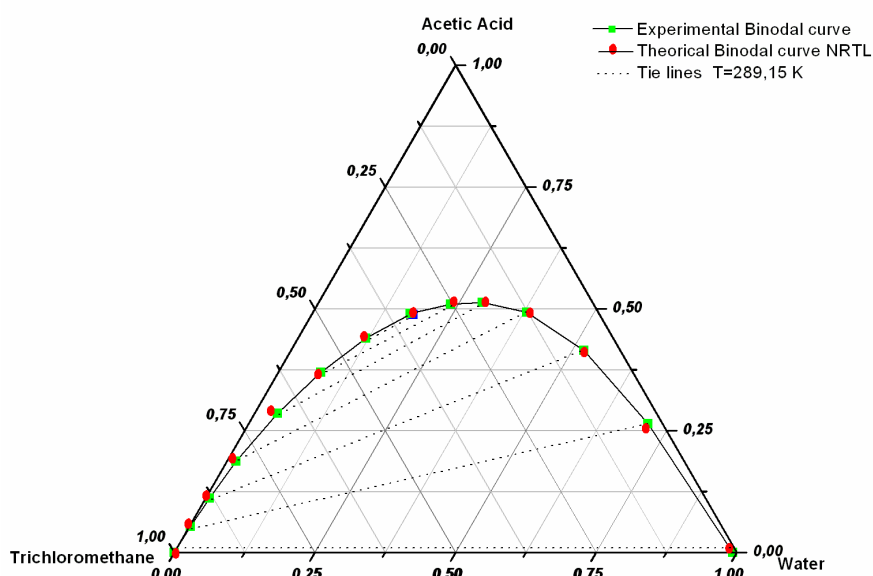


Figure VI.21 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par **GA-NMS** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 289.15K.

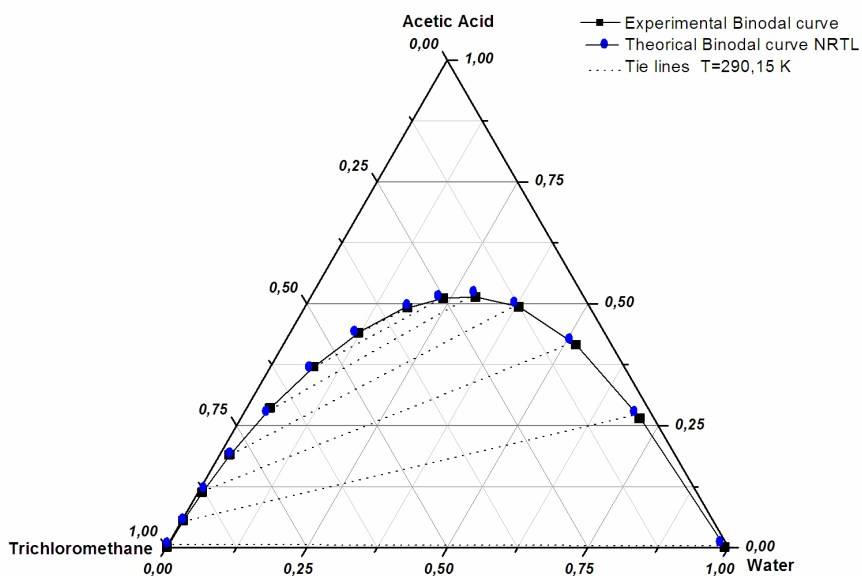


Figure VI.22 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par **GA-NMS** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à 290.15K.

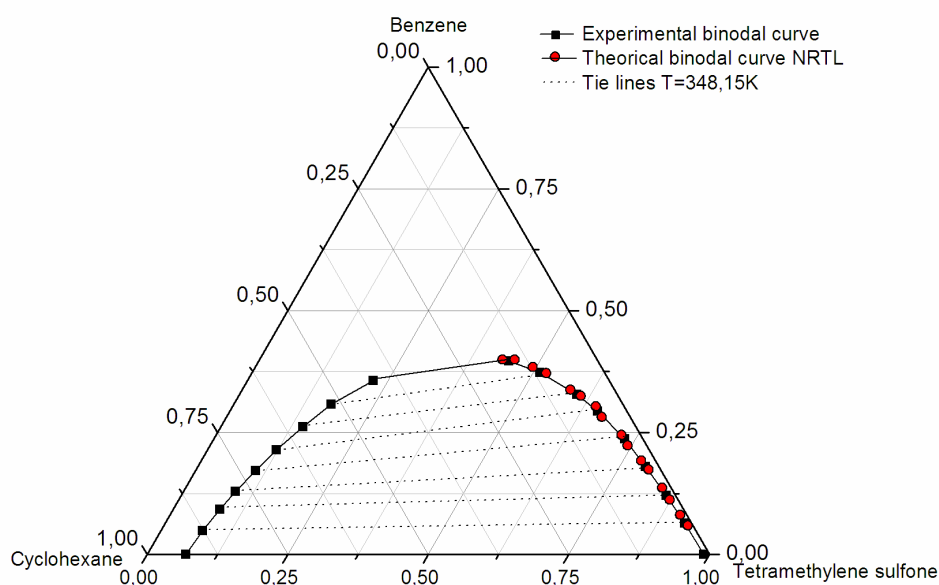


Figure VI.23 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par **GA** en utilisant **NRTL** du système ternaire Cyclohexane (1) - Benzène (2) -Tetramethylene sulfone (3) à 348.15K.

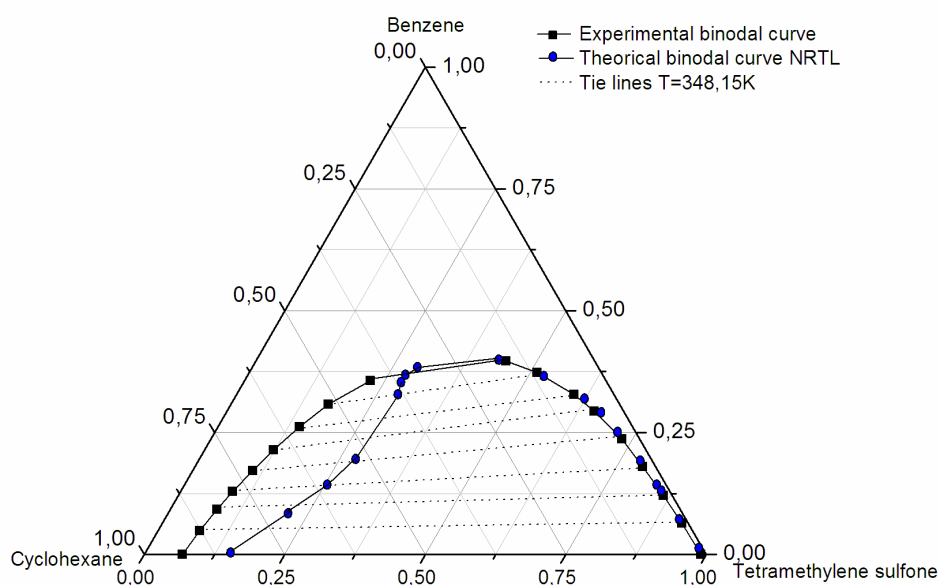


Figure VI.24 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par **TA** en utilisant **NRTL** du système ternaire Cyclohexane (1) - Benzène (2) -Tetramethylene sulfone (3) à 348.15K.

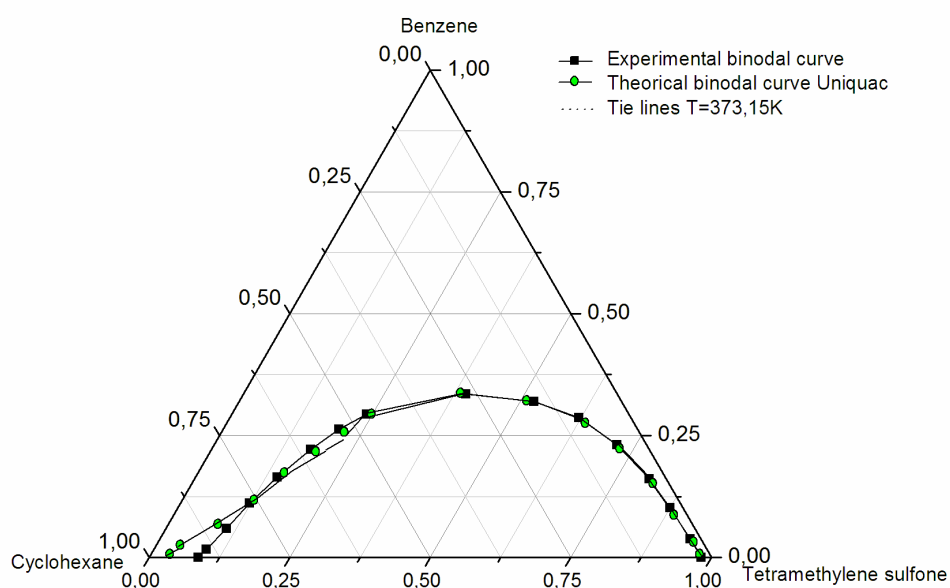


Figure VI.25 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par NMS en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetramethylene sulfone (3) à 373.15K.

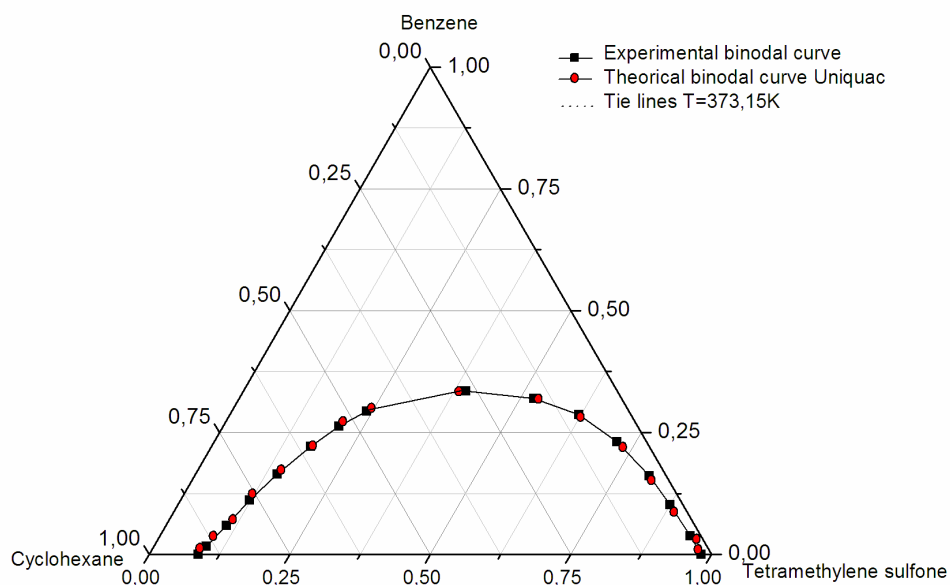


Figure VI.26 : Courbe binodale, Tie-lines expérimentales et théoriques obtenues par **QN** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Cyclohexane (1)-Benzène(2)–Tetramethylene sulfone (3) à 373.15K

VI.3.1. Calcul des paramètres d'interaction pour le système ternaire Trichlorométhane(1), Acide acétique(2), Eau(3):

$$r_1=2.87, r_2=2.2024, r_3=0.92, q_1=2.41, q_2=2.072, q_3=1.4$$

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.00189		fob=0.000151		RMSD=0.0047		fob=0.000929
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-226.61	1166.20	0.00	-1110.4	3549.40
(2)	14269.40	0.00	-151.87	2727.90	0.00	-485.51
(3)	825.87	263.95	0.00	1292.0	491.67	0.00

Tableau VI.9 : Paramètres d'interaction obtenus par **NMS** en utilisant l'**UNIQUAC** du système ternaire Trichlorométhane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.00479		fob= 0.000967		RMSD=0.00470		fob=0.000929
i-j	(1)	(2)	$\alpha_{ij}=0.2$ (3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-1084.30	3717.20	0.00	-1110.40	3549.40
(2)	-4719	0.00	-683.33	2727.90	0.00	-485.51
(3)	1178.4	444.05	0.00	1292	491.67	0.00

Tableau VI.10 : Paramètres d'interaction obtenus par **NMS** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichlorométhane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Chapitre VI : Résultats et discussions

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.309		fob=4.0107		RMSD=0.306		fob=3.941
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-17.17	19.54	0.00	-0.52	22.46
(2)	-2.26	0.00	-6.63	2.91	0.00	-5.14
(3)	19.42	14.47	0.00	25.81	15.03	0.00

Tableau VI.11 : Paramètres d'interaction obtenus par **GA** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.36107		fob=5.4759		RMSD=0.36059		fob=5.4613
	(1)	(2)	$\alpha_{ij}=0.2$ (3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-7.67	22.90	0.00	-4.89	22.26
(2)	-2.46	0.00	-6.87	-6.45	0.00	-13.38
(3)	22.81	9.14	0.00	22.69	4.69	0.00

Tableau VI.12 : Paramètres d'interaction obtenus par **GA** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.00242		fob=0.000246		RMSD=0.00529		fob=0.001176
	(1)	(2)	Min local (3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-287.86	813.29	0.00	-968.33	1823.8
(2)	280	0.00	-90.02	280	0.00	-182.96
(3)	1295.7	343.13	0.00	2272.9	305.14	0.00

Tableau VI.13 : Paramètres d'interaction obtenus par **QN** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Chapitre VI : Résultats et discussions

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K			
RMSD=0.005455		fob=0.00125	Min local	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.005291		fob=0.001176
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	
(1)	0.00	-992.06	1795.3	0.00	-968.33	1823.8	
(2)	280	0.00	-179.25	280	0.00	-182.96	
(3)	2279.2	303.27	0.00	2272.9	305.14	0.00	

Tableau VI.14 : Paramètres d'interaction obtenus par **QN** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.045384		fob=0.086507		RMSD=0.049217		fob=0.101737
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	398.09	360.74	0.00	211.83	412.98
(2)	318.23	0.00	-266.82	196.66	0.00	-426.87
(3)	1019.3	482.28	0.00	674.20	520.13	0.00

Tableau VI.15 : Paramètres d'interaction obtenus par **TA** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.08268		fob=0.287108		RMSD=0.064604		fob=0.175298
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-942.04	2107.9	0.00	-204.83	1505.7
(2)	199.31	0.00	1.81	409.99	0.00	-766.70
(3)	972.77	730.01	0.00	2060.2	79.26	0.00

Tableau VI.16 : Paramètres d'interaction obtenus par **TA** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

VI.3.2. Calcul des paramètres d'interaction avec hybridation pour le système ternaire Trichlorométhane(1), Acide acétique(2), Eau(3):

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.00684		fob=0.00197		RMSD=0.00457		fob=0.000881
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	155.9	-1509.9	0	-28.145	-164.417
(2)	-432.3	0	141.9	-318.0162	0	80.895
(3)	1040.8	173.6	0	986.603	199.996	0

Tableau VI.17 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **GA-NMS** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.006113		fob=0.00157		RMSD=0.004808		fob=0.000971
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	25.4758	-8.2191	0	19.6543	-2.1741
(2)	-65.3164	0	255.282	-35.6553	0	255.6728
(3)	677.8161	179.1482	0	710.2189	160.5174	0

Tableau VI.18 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **GA-QN** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.00601		fob=0.00152		RMSD=0.00471		fob=0.000934
i-j	(1)	(2)	$\alpha_{ij}=0.2$ (3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	-1687.8	-24.7	0	-634.1	-13.3
(2)	1113.7	0	-558.6	2136.3	0	-637.3
(3)	2115.5	5461.9	0	4215.3	3269.3	0

Tableau VI.19 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **GA-NMS** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Chapitre VI : Résultats et discussions

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.00159		fob=0.000107	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.00216		fob=0.000197
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	-262.5592	-4.7595	0	-283.8831	-5.2143
(2)	-266.2327	0	611.7323	-283.3449	0	616.4493
(3)	419.7796	621.1995	0	482.9952	625.4884	0

Tableau VI.20 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **GA-QN** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.00189		fob=0.000151	Min local	RMSD=0.00141		fob=0.0000836
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	30.220	-5929.2	0	64.50	426.687
(2)	-355.915	0	78.098	-347.521	0	80.065
(3)	927.780	226.974	0	852.584	224.059	0

Tableau VI.21: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **TA-NMS** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.0022		fob=0.000202		RMSD=0.00233		fob=0.000228
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	-268.004	95.962	0	-234.820	363.624
(2)	-280.842	0	50.012	-222.836	0	21.526
(3)	935.0017	111.845	0	1294.30	214.494	0

Tableau VI.22 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **TA-QN** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.00441		fob=0.000817	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.00460		fob=0.000891
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	-616.739	-672.444	0	-557.542	1917.4
(2)	692.361	0	1410	525.269	0	1387
(3)	2217.4	-191.967	0	2172.9	-200.48	0

Tableau VI.23 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **TA-NMS** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Paramètres d'interaction à 289.15 K				Paramètres d'interaction à 290.15 K		
RMSD=0.00472		fob=0.000937	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.00460		fob=0.000891
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	-799.883	270.186	0	-841.965	311.428
(2)	-217.665	0	17.497	-391.265	0	-39.031
(3)	2288.1	423.241	0	2271.3	401.812	0

Tableau VI.24 : Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **TA-QN** en utilisant **NRTL** du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Chapitre VI : Résultats et discussions

Méthode	UNIQUAC		NRTL	
	RMSD	fob	RMSD	fob
NMS à 289.15K	0.00189	0.00015	0.00479	0.00096
NMS à 290.15K	0.00470	0.00092	0.00470	0.00092
GA à 289.15K	0.30910	4.01070	0.36108	5.47501
GA à 290.15K	0.30600	3.94100	0.63059	5.46130
QN à 289.15K	0.00242	0.00024	0.00545	0.00125
QN à 290.15K	0.00529	0.00117	0.00529	0.00117
TA à 289.15K	0.04530	0.08650	0.08260	0.28700
TA à 290.15K	0.04920	0.10100	0.06460	0.17500
GA-NMS à 289.15K	0.00684	0.00197	0.00601	0.00152
GA-NMS à 290.15K	0.00457	0.00088	0.00470	0.00093
GA-QN à 289.15K	0.00611	0.00157	0.00154	0.00010
GA-QN à 290.15K	0.00480	0.00097	0.00212	0.00019
TA-NMS à 289.15K	0.00188	0.00015	0.00439	0.00081
TA-NMS à 290.15K	0.00444	0.00083	0.00460	0.00089
TA-QN à 289.15K	0.00218	0.00020	0.01178	0.00583
TA-QN à 290.15K	0.00228	0.00022	0.00460	0.00089

Tableau VI.25: Valeurs de **RMSD** et de la fonction objectif **fob** obtenues par les différentes méthodes d'optimisation du système ternaire Trichlorométhane(1)-Acide acétique(2)-Eau(3).

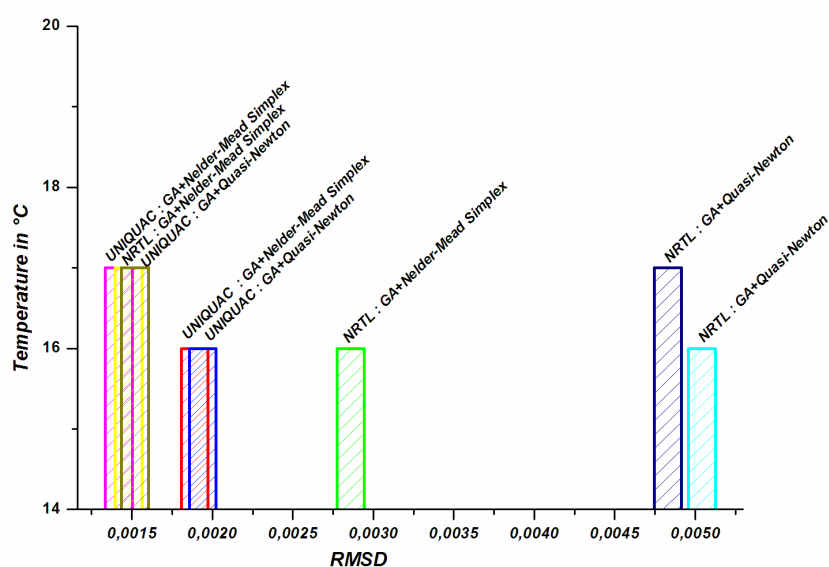


Figure VI.27 : Comparaison des valeurs de **RMSD** entre **GA-NMS** et **GA-QN** pour le système ternaire Trichlorométhane(1)-Acide acétique(2)-Eau(3).

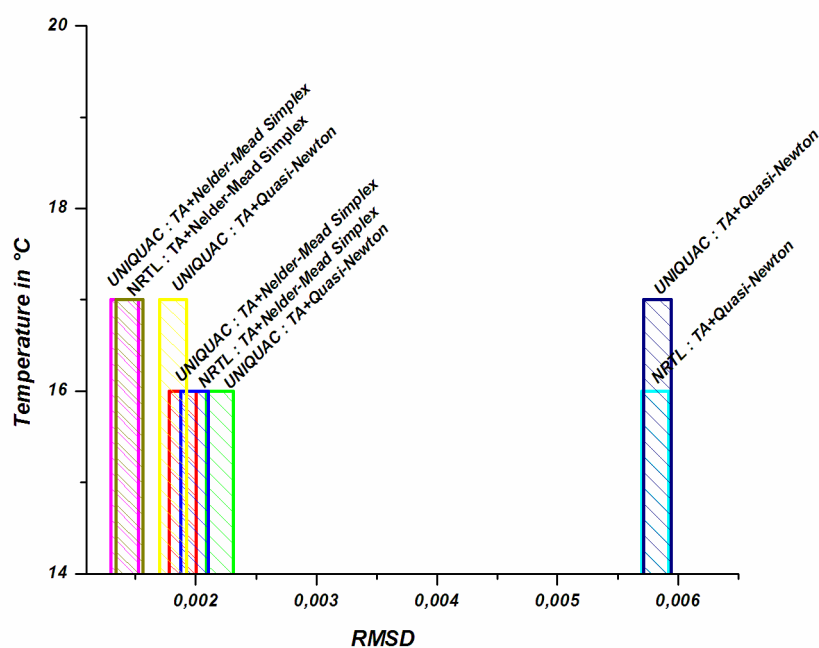


Figure VI.28 : Comparaison des valeurs de **RMSD** entre **TA-NMS** et **TA-QN** en utilisant **UNIQUAC** et **NRTL** pour le système ternaire Trichlorométhane(1)-Acide acétique(2)-Eau(3).

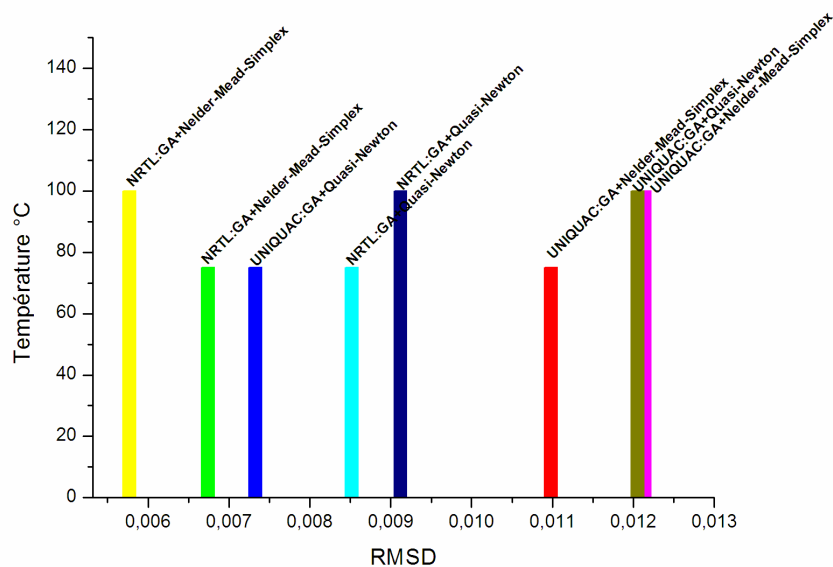


Figure VI.29 : Comparaison des valeurs de **RMSD** entre **GA-NMS** et **GA-QN** en utilisant **UNIQUAC** et **NRTL** pour le système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetraméthylène Sulfone (3).

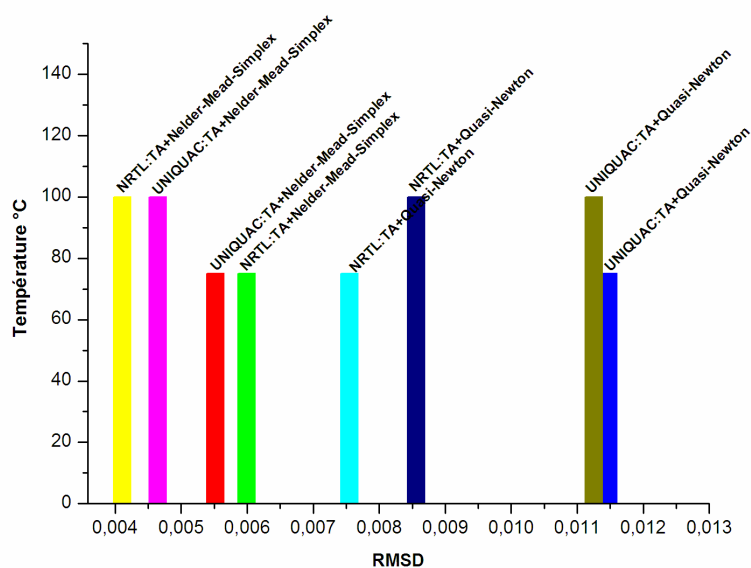


Figure VI.30 : Comparaison des valeurs de **RMSD** entre **TA-NMS** et **TA-QN** en utilisant **UNIQUAC** et **NRTL** pour le système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetraméthylène Sulfone (3).

VI.3.3. Calcul des paramètres d'interaction pour le système ternaire Cyclohexane(1), Benzène(2), Tetraméthylène sulfone (3) :

$$r_1=4.0464, r_2=3.1878, r_3=4.0358, q_1=3.240, q_2=2.400, q_3=3.200$$

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.022483 fob=0.021231				RMSD=0.019911 fob=0.016652		
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-866.77	1306.20	0.00	-691.93	1361.1
(2)	2701.10	0.00	357.68	3462.7	0.00	-245.66
(3)	959.45	-70.45	0.00	529.91	-350.78	0.00

Tableau VI.26 : Paramètres d'interaction obtenus par **NMS** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetraméthylène sulfone (3).

Chapitre VI : Résultats et discussions

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.007248		fob=0.002207	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.00422		fob=0.000748
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-560.80	1100.5	0.00	2958.2	140
(2)	-6157.8	0.00	262.09	10213.5	0.00	-746.22
(3)	2465.3	444.66	0.00	3608.7	1198.7	0.00

Tableau VI.27: Paramètres d'interaction obtenus par **NMS** en utilisant **NRTL** du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.007662		fob=0.002466	Min local	RMSD=0.003101		fob=0.000404
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-49.08	1124.8	0.00	507.90	2490.7
(2)	280	0.00	501.03	280	0.00	1106
(3)	532.07	607.28	0.00	-239.38	413.09	0.00

Tableau VI.28: Paramètres d'interaction obtenus par **QN** en utilisant **UNIQUAC** du système Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K			
RMSD=0.007351		fob=0.00227	Min local	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.004891		fob=0.001005
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	
(1)	0.00	-586.70	1490.2	0.00	-935.25	516.81	
(2)	280	0.00	-15.82	280	0.00	1495.8	
(3)	2070.1	315.39	0.00	2932.4	1184.8	0.00	

Tableau VI.29: Paramètres d'interaction obtenus par **QN** en utilisant **NRTL** du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).

Chapitre VI : Résultats et discussions

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.392279		fob=6.4631		RMSD=0.359711		fob=5.4345
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	3.26	26.94	0.00	9.42	24.93
(2)	-655.43	0.00	14.49	4.33	0.00	7.51
(3)	24.75	-9.77	0.00	24.25	-9.82	0.00

Tableau VI.30: Paramètres d'interaction obtenus par **GA** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.430144		fob=7.771	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.4009		fob=6.7508
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	10.79	25.61	0.00	15.59	21.81
(2)	-3.70	0.00	9.94	804.32	0.00	10.53
(3)	24.92	-11.37	0.00	24.74	-10.10	0.00

Tableau VI.31: Paramètres d'interaction obtenus par **GA** en utilisant **NRTL** du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.099068		fob=0.412214		RMSD=0.085553		fob=0.307416
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-270.94	533.31	0.00	-167.72	697.11
(2)	382.20	0.00	-483.72	351.90	0.00	-344.50
(3)	1033.8	2.95	0.00	1172.8	3.23	0.00

Tableau VI.32: Paramètres d'interaction obtenus par **TA** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).

Chapitre VI : Résultats et discussions

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.058756		fob=0.145	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.0648		fob=0.176584
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0.00	-485.30	1942.9	0.00	-721.25	1699.4
(2)	175.02	0.00	-107.96	229.47	0.00	-193.11
(3)	1387	509.17	0.00	1166.6	394.23	0.00

Tableau VI.33: Paramètres d'interaction obtenus par **TA** en utilisant **NRTL** du système ternaire Cyclohexane (1), Benzène (2), Tetramethylene sulfone (3).

VI.3.4. Calcul des paramètres d'interaction avec hybridation pour le système ternaire Cyclohexane(1), Benzène(2), Tetramethylene sulfone (3) :

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.010987		fob=0.00507		RMSD=0.000147		fob=0.00620
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	12.65	24.37	0	6.08	23.06
(2)	-4.95	0	8.54	1.09	0	5.29
(3)	21.94	-6.71	0	26.97	-3.92	0

Tableau VI.34: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **GA-NMS** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.00733		fob=0.00226	Min local	RMSD=0.001205		fob=0.0061
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	58.68	1608.24	0	342.97	2583.44
(2)	1.53	0	496.34	1.1	0	772.22
(3)	196.35	420.49	0	-260.19	71.87	0

Tableau VI.35: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **GA-QN** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).

Chapitre VI : Résultats et discussions

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.00674		fob=0.00191	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.005773		fob=0.0014
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	11.46	22.63	0	6.49	21.68
(2)	3.27	0	11.37	6.8	0	10.17
(3)	19.18	-13.94	0	25.59	-9.59	0

Tableau VI.36: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **GA-NMS** en utilisant **NRTL** du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.00852		fob=0.00305	Min local $\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.009128		fob=0.00350
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	2777.98	12497.75	0	-447.52	1353.73
(2)	-2.72	0	924.40	-4.86	0	-334.79
(3)	19141.51	3123.81	0	2052.94	-70.51	0

Tableau VI.37: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **GA-QN** en utilisant **NRTL** du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
RMSD=0.00549		fob=0.00127		RMSD=0.004654		fob=0.00091
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	-220.18	219.88	0	-967.135	870.69
(2)	484	0	-177.12	532.25	0	1112.84
(3)	971.74	352.70	0	1578.66	883.67	0

Tableau VI.38: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **TA-NMS** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).

Chapitre VI : Résultats et discussions

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
	RMSD=0.01147	fob=0.00553	Min local	RMSD=0.01125	fob=0.00532	
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	-1000.32	767.95	0	-24.48	2221.47
(2)	93.87	0	-76.29	507.46	0	3309.27
(3)	1690.25	-350.08	0	-166.57	295.12	0

Tableau VI.39: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **TA-QN** en utilisant **UNIQUAC** du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
	RMSD=0.006074	fob=0.00155	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.004111	fob=0.00071	
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	756.91	828.83	0	198.63	1121.94
(2)	306.49	0	-347.85	354.48	0	-444.47
(3)	2574.54	888.81	0	1614.69	1063.57	0

Tableau VI.40: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **TA-NMS** en utilisant **NRTL** du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).

Paramètres d'interaction à 348.15 K				Paramètres d'interaction à 373.15 K		
	RMSD=0.007559	fob=0.0024	Min local	$\alpha_{ij}=0.2$	RMSD=0.00856	fob=0.00308
i-j	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
(1)	0	-639.22	1356.51	0	-1190.51	1822.97
(2)	240.95	0	-521.96	297.59	0	-1555.97
(3)	2132.59	509.21	0	1558.66	1016.39	0

Tableau VI.41: Paramètres d'interaction obtenus par hybridation **TA-QN** en utilisant **NRTL** du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).

Méthode	UNIQUAC		NRTL	
	RMSD	fob	RMSD	fob
NMS à 348.15K	0.02240	0.02120	0.00724	0.00220
NMS à 373.15K	0.01990	0.01660	0.00422	0.00074
GA à 348.15K	0.39220	6.46300	0.43010	7.77100
GA à 373.15K	0.35970	5.43400	0.04009	6.75080
QN à 348.15K	0.00766	0.00246	0.00735	0.00227
QN à 373.15K	0.00310	0.00040	0.00489	0.00100
TA à 348.15K	0.09900	0.41200	0.05890	0.14500
TA à 373.15K	0.08550	0.30700	0.06400	0.17600
GA-NMS à 348.15K	0.01098	0.00507	0.00674	0.00191
GA-NMS à 373.15K	0.01214	0.00620	0.00577	0.00140
GA-QN à 348.15K	0.00733	0.00226	0.00852	0.00305
GA-QN à 373.15K	0.01205	0.00610	0.00912	0.00350
TA-NMS à 348.15K	0.00552	0.00128	0.00599	0.00151
TA-NMS à 373.15K	0.00465	0.00091	0.00411	0.00071
TA-QN à 348.15K	0.01147	0.00553	0.00755	0.00240
TA-QN à 373.15K	0.01125	0.00532	0.00856	0.00308

Tableau VI.42: Valeurs de **RMSD** et de la fonction objectif **fob** obtenues par les différentes méthodes d'optimisation du système ternaire Cyclohexane(1)-Benzène(2)-Tetramethylene sulfone(3).

VI.4. Discussion des résultats:

Dans cette partie, les méthodes d'optimisation citées précédemment sont utilisées pour l'estimation des paramètres d'interaction des deux systèmes considérés à des températures différentes. Ces dernières sont classées selon des critères tels que la valeur du RMSD, celle de la fonction objectif fob, le nombre d'évaluations de la fonction objectif (non pris en considération), ainsi que le temps d'exécution.

Pour les méthodes déterministes les résultats sont exacts, par contre pour les méthodes stochastiques (probabilistes), les résultats sont aléatoires et ne sont jamais les mêmes et par conséquent, il est nécessaire de procéder à plusieurs exécutions pour retenir les meilleurs résultats.

VI.4.1. Analyse de la méthode NMS :

L'étude de la sensibilité des paramètres de la méthode de NMS tels que le critère d'arrêt, les points de départ, le nombre d'évaluation de la fonction objectif, ainsi que les coefficients de la méthode NMS (Réflexion, Expansion, contraction, Taille du Simplex) sur

l'évaluation des paramètres d'interaction du NRTL ou UNIQUAC [7-9] est examinée. Cette méthode donne des résultats relativement satisfaisant pour les valeurs des paramètres d'interaction (Valeurs minimales de RMSD).

VI.4.2. Analyse de la méthode QN :

Les résultats obtenus avec la méthode Quasi-Newton dépendent du calcul de la matrice Hessienne qui est éventuellement constante est à laquelle on impose certaines propriétés telles que son rapprochement à la dérivée seconde ou à l'inverse de la dérivée seconde. Cette dernière n'est pas nécessairement connue. Le calcul de l'optimum d'une fonction se fait par une approximation dont on connaît la direction de la descente [1, 62-66].

VI.4.3. Analyse de la méthode GA :

Les résultats obtenus avec les algorithmes génétiques dépendent de certains paramètres tels que le nombre max de générations, la taille de la population, la probabilité de croisement, la probabilité de mutation, la longueur de gène, le type de croisement, le type de mutation, ainsi que le type de codage.

VI.4.4. Analyse de la méthode TA:

Les résultats obtenus avec la méthode de l'acceptation de seuil TA dépendent à leur tour d'un nombre de paramètres important et qui sont le type de la fonction TA, le type de la fonction de température (Linéaire, Exponentielle ou Logarithmique), et la valeur de la température initiale. Ainsi, la spécification de la fonction objectif, la définition du voisinage et des seuils (seuils initiaux) est primordiale pour la mise en œuvre de cette méthode. Elle est relativement rapide, et elle donne de bons résultats en ce qui concerne les valeurs des paramètres d'interaction (Valeurs minimales de RMSD).

VI.4.5. Analyse des méthodes hybrides :

L'application des méthodes hybrides GA-NMS, GA-QN, TA-NMS, TA-QN est basée sur les précédents résultats, ainsi que leur utilisation améliore ces derniers.

Pour l'estimation des paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC, une analyse de chaque méthode d'optimisation est faite, qui permet par la suite de trouver rapidement les intervalles de variation de ces paramètres de méthodes en assurant une bonne convergence. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la littérature et qui sont dans les normes.

VI.4.6. Comparaison entre les méthodes utilisées :

- Les valeurs de RMSD obtenues avec les différentes méthodes NMS, GA, QN, TA, GA-NMS, GA-QN, TA-NMS, TA-QN sont données précédemment dans les tableaux (VI.42), (VI.25) et elles représentent la performance de chaque méthode pour la prédiction des

équilibres et l'estimation des paramètres d'interaction des modèles utilisés dans notre travail. Il a été remarqué que les valeurs de RMSD obtenues par les méthodes hybrides TA-NMS sont meilleures que celles obtenues par TA-QN, et que les valeurs obtenues par les méthodes hybrides GA-QN sont meilleurs que GA-NMS. Ainsi que les méthodes hybrides utilisant UNIQUAC donnent des résultats plus satisfaisants que celles utilisant NRTL.

- Pour le temps d'exécution, il a été constaté que les méthodes NMS, TA-NMS et GA-NMS convergent vers l'optimum plus rapidement que les autres méthodes.

- En matière de nombre d'itérations, on a retrouvé que pour les deux modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC les méthodes GA, GA-NMS et GA-QN convergent plus rapidement vers l'optimum pour un faible nombre d'itération (125 itérations), alors que les autres méthodes TA, TA-NMS et TA-QN nécessitent un nombre important d'itérations (1000-2386 itérations).

- Ainsi, on a noté que l'augmentation de la température des systèmes considérés peut mener relativement à de très bons résultats.

- On a pu conclure que les méthodes hybrides sont généralement beaucoup plus efficaces que les autres méthodes. Les meilleurs cas sont dans l'ordre décroissant suivant (systèmes considérés):

Cas du modèle UNIQUAC : TA-NMS, GA-QN, GA-NMS, QN, TA-QN, NMS, TA, GA.

Cas du modèle NRTL : TA-NMS, GA-NMS, NMS, QN, TA-QN, GA-QN, TA, GA.

VI.5. Références citées dans le chapitre VI

[1] J.M. Sorensen, W. Arlt. Liquid-liquid equilibrium data collection. Ternary system. Vol.V. Part 2. Pages 75,76.

[2] R.M. De Fre . . Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema. Chemistry Data Series, Vol .V, Part 3.1980. Pages 75-78, 83, 89.

[3] A. Boulouf, A.Kabouche, S.Ladjel. Application of genetic algorithm (GA) and Threshold acceptance (TA) to a ternary liquid-liquid equilibrium system. International review on modelling and simulations (IREMOS). Vol.9. N.1. February 2016.

[4] Donald Othmer, Philip Tobias. ; Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation, Ind. Eng. Chem., 34 (1942) 693-696.

[5] D. B. Hand. ; Dimeric Distribution, J. Phys. Chem., 34 (1930) 1961-2000.

[6] A. Kabouche, A. Boulouf, A. Abidi, and N. Gherraf, Interaction parameter estimation in liquid-liquid phase equilibrium modeling using stochastic and hybrid algorithms, Fluid

Phase Equilibria, vol. 336, pp. 113-121, 2012.

[7] J.A. Nelder, R. Mead. A Simplex method for function minimisation. *Comput J* 1965, 7, 308-13.

[8] A. Marzougui, Expérimentation, simulation et optimisation des équilibres de phases, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, 2013.

[9] C. Peter, Wang and Terry E. Parameter sensitivity study of the NMS Method, *Advances in Engineering Software* 42 (2011) 529–533.

Chapitre VII
Tests de performance

Chapitre VII
Tests de performance

VII.1. Introduction:

Pour évaluer l'efficacité des algorithmes évolutionnistes utilisés dans notre travail, un certain nombre de fonctions test a été employé à savoir Levy function, Rastrigin function, et Rosenbrock fonction. Ces fonctions test sont utilisées pour comparer aussi la performance des algorithmes évolutionnistes tels que GA, TA, GA-NMS, GA-QN, TA-NMS et TA-QN.

VII.2. La fonction test Levy function [1, 3, 4] : est non-convexe utilisée dans l'optimisation comme une fonction de test. Cette fonction a 780 minimums, seulement un minimum global si $a = 1$ et plusieurs minimums globaux avec plusieurs minimums locaux si $a = 0$. Le domaine de recherche est donné comme suit : $-10 \leq x_j \leq 10$.

$$f(x) = \left(\sum_{j=1}^5 (j \cos((j-1)x_1 + j)) \right) \left(\sum_{k=1}^5 (k \cos((k-1)x_2 + k)) \right) + a((x_1 + 1.42513)^2 + (x_2 + 0.80032)^2) \quad (\text{VII.1})$$

VII.3. La fonction test Rastrigin function [1, 3-6] : Elle est une fonction qui peut contenir plusieurs minimums, elle généralement utilisée dans l'algorithme génétique parce que les méthodes classiques particulièrement le gradient basé présente des difficultés pour trouver le minimum global. Pour deux variables la fonction de Rastrigin est donnée par :

$$f(x) = 20 + x_1^2 + x_2^2 - 10(\cos(2\pi x_1) + \cos(2\pi x_2)) \quad (\text{VII.2})$$

Le minimum global est donné par $f(x)=0$ pour $(x_1, x_2) = (0, 0)$

La fonction test Rastrigin fonction générale est donnée comme suit :

$$f(x) = 10n \sum_{j=1}^n (x_j^2 - \cos(2\pi x_j)) \quad (\text{VII.3})$$

Le domaine de recherche est : $-5.12 \leq x_j \leq 5.12$ Pour $j=1, 2, \dots, n$.

Le minimum global est $x=(0, 0, \dots, 0)$ pour $f(x)=0$.

VII.4. La fonction test Rosenbrock function ou De Jong's function [2-6] : Cette fonction à deux variables est assez souvent utilisée comme une fonction de test dans des problèmes d'optimisation parce qu'elle converge lentement pour les méthodes les plus utilisées. La deuxième fonction de De Jong à deux variables peut être écrite comme:

$$f(x) = 100(x_2 - x_1^2)^2 + (1 - x_1)^2 \quad (\text{VII.4})$$

Le minimum global dans ce cas est donné par $f(x)=0$ pour $(x_1, x_2) = (1, 1)$

Rosenbrock fonction générale est donnée par l'expression suivante :

$$f(x) = \sum_{j=1}^{n-1} (100(x_j^2 - x_{j+1})^2 + (x_j - 1)^2) \quad (\text{VII.5})$$

Plusieurs minimums peuvent être trouvés en essayant d'optimiser la fonction de Rosenbrock considérant le nombre de n variables.

Le domaine de recherche est : $-5 \leq x_j \leq 10$ pour $j=1, 2, \dots, n$

Les minima globaux dans ce cas est : $x = (1, 1, \dots, 1)$ pour $f(x) = 0$.

Ainsi les résultats trouvés en utilisant ces fonctions test sont récapitulés dans les tableaux suivants :

Test	Algorithme	Fonction Test	Point minimum	F(x)	Itération
1	GA	Levy Function	(-1.345,-1.404)	-173.98	125
1	GA-NMS, QN	Levy Function	(-1.307,-1.425)	-176.15	125
2	GA	Levy Function	(-1.320,-1.437)	-175.66	125
2	GA- NMS, QN	Levy Function	(-1.307,-1.425)	-176.15	125
3	GA	Levy Function	(-1.350,-1.442)	-173.99	125
3	GA- NMS, QN	Levy Function	(-1.307,-1.425)	-176.15	125

Tableau VII.1 : Comparaison des performances de **GA, GA-NMS et GA-QN** en utilisant la fonction test **Levy**.

Chapitre VII: Tests de performance

Test	Algorithme	Fonction Test	Point minimum	F(x)	Iteration
1	TA	Levy Function	(175.368,-0.831)	-106,844	1037
1	TA-NMS	Levy Function	(-39.006,-0.196)	-116,467	1088
1	TA-QN	Levy Function	(-415.041,-0.80)	-145.477	1892
2	TA	Levy Function	(-283.67,-1.370)	-67.2700	2386
2	TA-NMS	Levy Function	(-50.616,-0.800)	-145.477	1104
2	TA-QN	Levy Function	(-1012.9,4.8550)	-144.539	2276
3	TA	Levy Function	(-416.066,5.040)	-69.3270	1761
3	TA-NMS	Levy Function	(-258,918,4.855)	-144.539	1242
3	TA-QN	Levy Function	(-326.243,-1.424)	-45.8500	1305

Tableau VII.2 : Comparaison de **TA**, **TA-NMS** et **TA-QN** avec le point initial **(-1.2, -3.1)** en utilisant la fonction test **Levy**

Test	Algorithme	Fonction Test	Point minimum	F(x)	Itérations
1	GA	Rastrigin Function	(-0.004, 0.001)	$2.56 \cdot 10^{-3}$	125
1	GA-NMS	Rastrigin Function	(0.000, 0.000)	$9.44 \cdot 10^{-8}$	125
1	GA-QN	Rastrigin Function	(0.000, 0.000)	$2.13 \cdot 10^{-14}$	125
2	GA	Rastrigin Function	(0.003, 0.000)	$1.79 \cdot 10^{-3}$	125
2	GA-NMS	Rastrigin Function	(-0.001, -0.001)	$3.49 \cdot 10^{-4}$	125
2	GA-QN	Rastrigin Function	(0.000, 0.000)	$2.13 \cdot 10^{-14}$	125
3	GA	Rastrigin Function	(0.000, 0.000)	$2.87 \cdot 10^{-5}$	125
3	GA-NMS	Rastrigin Function	(0.000, 0.001)	$7.24 \cdot 10^{-5}$	125
3	GA-QN	Rastrigin Function	(0.000, 0.000)	$2.13 \cdot 10^{-14}$	125

Tableau VII.3 : Comparaison des performances de **GA**, **GA-NMS** et **GA-QN** en utilisant la fonction test **Rastrigin**.

Chapitre VII: Tests de performance

Test	Algorithme	Fonction Test	Point minimum	F(x)	Itérations
1	TA	Rastrigin Function	(-1.200, -3.100)	19.869	1000
1	TA-NMS	Rastrigin Function	(-0.995, 9.949)	9.9490	1000
1	TA-QN	Rastrigin Function	(0.995, -1.990)	9.9490	1000
2	GA	Rastrigin Function	(-1.200, -3.100)	19.869	1000
2	TA-NMS	Rastrigin Function	(-0.995, -2.985)	9.9490	1000
2	TA-QN	Rastrigin Function	(-0.995, -2.985)	9.9490	1000
3	TA	Rastrigin Function	(-1.200, -3.100)	19.869	1000
3	TA-NMS	Rastrigin Function	(-0.995, -2.985)	9.9490	1000
3	TA-QN	Rastrigin Function	(-0.995, -2.985)	9.9490	1000

Tableau VII.4 : Comparaison de **TA**, **TA-NMS** et **TA-QN** avec le point initial **(-1.2, -3.1)** en utilisant la fonction test **Rastrigin**.

Test	Algorithme	Fonction Test	Point minimum	F(x)	Itérations
1	GA	Rosenbrock Function	(1.058,1.121)	$3.44 \cdot 10^{-3}$	125
1	GA-NMS	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$4.60 \cdot 10^{-10}$	125
1	GA-QN	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$2.00 \cdot 10^{-11}$	125
2	GA	Rosenbrock Function	(0.945,0.892)	$3.16 \cdot 10^{-3}$	125
2	GA-NMS	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$2.73 \cdot 10^{-10}$	125
2	GA-QN	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$1.96 \cdot 10^{-11}$	125
3	GA	Rosenbrock Function	(0.985,0.970)	$2.31 \cdot 10^{-4}$	125
3	GA-NMS	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$3.43 \cdot 10^{-10}$	125
3	GA-QN	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$2.01 \cdot 10^{-11}$	125

Tableau VII.5 : Comparaison des performances de **GA**, **GA-NMS** et **GA-QN** en utilisant la fonction test **Rosenbrock**.

Chapitre VII: Tests de performance

Test	Algorithme	Fonction Test	Point minimum	F(x)	Itérations
1	TA	Rosenbrock Function	(4.672,22.403)	46.5480	1236
1	TA-NMS	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$4.91 \cdot 10^{-10}$	2374
1	TA-QN	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$2.62 \cdot 10^{-11}$	1000
2	TA	Rosenbrock Function	(11.559,133.5)	42.6050	1065
2	TA-NMS	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$4.98 \cdot 10^{-10}$	1000
2	TA-QN	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$2.68 \cdot 10^{-11}$	1000
3	TA	Rosenbrock Function	(1.225,-0.399)	36.8890	1138
3	TA-NMS	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$5.01 \cdot 10^{-10}$	1679
3	TA-QN	Rosenbrock Function	(1.000,1.000)	$2.60 \cdot 10^{-11}$	1431

Tableau VII.6 : Comparaison de **TA**, **TA-NMS** et **TA-QN** avec le point initial **(-1.2, -3.1)** en utilisant la fonction test **Rosenbrock**.

Paramètres de l'algorithme GA-NMS/QN	Valeurs
Fonction de selection	Uniforme Stochastique
Taille de la population	20
Intervalle initial	[0 1]
Fonction d'échelle	Rang
Tolérance (GA)	1.E-6
Algorithme classique utilisé	NMS ou QN
Fraction de croisement	0.8
Fonction de croisement	Dispersée
Fraction de migration	0.2

Tableau VII.7: Paramètres de l'algorithme **GA-NMS/QN**

Paramètres de l'algorithme TA-NMS/QN	Valeurs
Fonction recuit (Annealing function (TA))	Vite recuit (Fast annealing)
Intervalle rerecuit (Reannealing interval (TA))	100
Mise à jour de température (TA)	Mise à jour de température exponentielle
Température initiale (TA)	100
Tolérance (TA)	1.E-6
Algorithme classique utilisé	NMS ou QN
Fonction de probabilité d'acceptation	TA
Intervalle d'itérations	1000

Tableau VII.8: Paramètres de l'algorithme TA-NMS/QN.

VII.5. Interprétation des résultats des fonctions tests:

Dans cette partie, les fonctions tests sont utilisées pour comparer l'efficacité et la performance des algorithmes évolutionnistes employés dans notre travail.

VII.5.1. La Fonction Levy :

a/ Cas GA, GA hybride : En appliquant la fonction test Levy à deux variables, on remarque que le minimum global est atteint pour un nombre d'itérations bien fixe et égal à 125 en utilisant l'algorithme GA-NMS ou bien GA-QN. Ce minimum a une valeur de -176.15 pour le point (-1.307,-1.425). Dans les autres cas restants se sont des minimums locaux qui sont observés [5,6].

b/ Cas TA, TA hybride : Dans ce cas et avec la même fonction test, se sont seulement des minimums locaux qui sont observés quelque soient les algorithmes utilisés avec ou sans hybridation. Ainsi, on a remarqué que le nombre d'itérations n'est pas fixe et est assez élevé.

VII.5.2. La Fonction Rastrigin :

a/ Cas GA, GA hybride : En utilisant la fonction Rastrigin à deux variables, on constate que le minimum global est atteint et il est égal à $2.13 \cdot 10^{-14}$ pour le point (0,0) en appliquant l'algorithme GA-QN. Par contre, l'utilisation des algorithmes GA, GA-NMS donnent des valeurs de minimums qui varient d'un test à un autre.

b/ Cas TA, TA hybride : Pour ce cas et en appliquant la fonction Rastrigin à deux variables, le minimum global n'est jamais atteint même avec un nombre d'itérations important égal à 1000 en utilisant des algorithmes avec ou sans hybridation.

VII.5.3. La Fonction Rosenbrock :

a/ Cas GA, GA hybride : En appliquant la fonction test Rosenbrock à deux variables, on retrouve que le minimum global est atteint pour un nombre d'itérations fixe égal à 125 en employant les algorithmes GA-NMS, GA-QN ou bien GA. Ce minimum est égal à $1.96 \cdot 10^{-11}$ pour le point (1.000,1.000) [5, 6].

b/ Cas TA, TA hybride : L'application de la fonction test Rosenbrock à deux variables a montré que le minimum global est atteint en utilisant les algorithmes hybrides TA-NMS ou bien TA-QN. Ce minimum est égal à $2.60 \cdot 10^{-11}$ pour le point (0,0).

VII.6. Références citées dans le chapitre VII :

- [1] H. Mühlenbein, D. Schomisch, J. Born, The parallel genetic algorithm as function optimizer, *Parallel Comput.* 17 (1991) 619–632.
- [2] H.H. Rosenbrock, An automatic method for finding the greatest or least value of a function, *Comput. J.* 3 (1960) 175–184.
- [3] A. Kabouche, A. Boulouf, A. Abidi, and N. Gherraf, Interaction parameter estimation in liquid–liquid phase equilibrium modeling using stochastic and hybrid algorithms, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 336, pp. 113-121, 2012.
- [4] A. Boulouf, A.Kabouche, S.Ladjel. Application of genetic algorithm (GA) and Threshold acceptance (TA) to a ternary liquid - liquid equilibrium system. *International review on modelling and simulations (IREMOS)*. Vol.9. N.1. February 2016.
- [5] M. Laguna, R. Marti. *Experimental Testing of Advanced Scatter Search Designs for Global Optimization of Multimodal Functions* (2002). Retrieved June 2013.
- [6] H. Pohlheim, GEATbx Examples. Examples of Objective Functions. Version 3.7. Nov 2005.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, on a mis en évidence une étude expérimentale des équilibres de phases liquides pour le système : trichlorométhane (1), acide acétique (2), eau (3) à 16⁰C // trichlorométhane (1), acide acétique (2), eau (3) à 17⁰C en utilisant la méthode du point trouble. Ainsi un autre système récupéré de la littérature est considéré dans nos calculs, cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 75⁰C // cyclohexane (1), benzène (2), tetraméthylène sulfone (3) à 100⁰C.

Ces systèmes sont étudiés afin de constater le comportement des équilibres de phases liquide-liquide, la complexité de ces cas, ainsi que les recherches développées où des corrélations empiriques précises et simples à manipuler ont été mises en évidence.

D'une part, on a étudié attentivement l'adaptation et l'application des modèles thermodynamiques UNIQUAC et NRTL aux cas des équilibres liquide-liquide ternaires pour la détermination de la solubilité, ainsi les lignes d'attache sont déterminées pour chaque système étudié à des températures différentes.

D'autre part, les données d'équilibre liquide-liquide ont été exploitées pour l'optimisation des paramètres d'interaction des systèmes considérés, et pour prédire l'équilibre en utilisant les méthodes numériques décrites précédemment où dans ce contexte l'algorithme génétique GA, la méthode Nelder-Mead-Simplex, la méthode Quasi-Newton, la méthode Acceptation de seuil TA, ainsi que les méthodes hybrides telles que GA-NMS, GA-QN, TA-NMS, TA-QN ont été considérées.

Afin de tester les performances des algorithmes utilisés dans le travail réalisé, trois fonctions tests ont été utilisées pour les systèmes considérés telles que, Levy, Rastrigin, et Rosenbrock, et la fiabilité des résultats est examinée en utilisant les équations d'Othmer-Tobias et Hand.

Plusieurs perspectives de travail futur découlent de cette étude, et qui peuvent être envisagées. Dans ce cas, nous proposons d'élargir l'étude par les mesures expérimentales de données d'équilibre liquide-liquide, ou même liquide-vapeur de différents systèmes ternaires, ainsi que l'application d'autres modèles thermodynamiques, d'autres méthodes (avec ou sans hybridation) pour l'optimisation des paramètres d'interaction et la prédiction de l'équilibre.

Annexe

Annexe

Annexe

Constituant	Indice de réfraction $\eta_4^{15.6}$	Indice de réfraction η_4^{20}	Indice de réfraction théorique η_4^{25}
Eau	1.33410	1.33000	1.3300
Trichlorométhane	/	1.44662	1,442
Acide acétique	1.37627	1.37325	1,3698

Tableau A1 : Indice de réfraction des constituants purs.

Eau	Acide acétique	Indice de réfraction $\eta_4^{15.8}$
0.83	0.17	1.34508
0.72	0.28	1.35313
0.67	0.33	1.35716
0.56	0.44	1.36320
0.44	0.56	1.37023
0.375	0.625	1.37325

Tableau A2 : Indice de réfraction pour le binaire Eau-Acide Acétique.

Trichlorométhane	Acide acétique	Indice de réfraction $\eta_4^{15.8}$
0.849	0.151	1.43054
0.758	0.242	1.41949
0.594	0.406	1.40744
0.437	0.563	1.38633
0.386	0.614	1.39336
0.958	0.042	1.44361

Tableau A3 : Indice de réfraction pour le binaire Trichlorométhane-Acide Acétique

Annexe

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.998	0.000	0.001	0.305	0.495	0.199
0.911	0.082	0.005	0.237	0.512	0.251
0.821	0.163	0.015	0.172	0.506	0.320
0.709	0.257	0.033	0.103	0.468	0.428
0.622	0.321	0.056	0.056	0.398	0.544
0.573	0.357	0.069	0.033	0.301	0.665
0.504	0.398	0.096	0.019	0.213	0.767
0.454	0.432	0.113	0.006	0.000	0.993

Tableau A4 : Résultats expérimentaux de la courbe binodale en fraction massique à 1 atm et 289.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) [1].

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.993	0.000	0.006	0.393	0.462	0.143
0.900	0.096	0.003	0.303	0.498	0.197
0.817	0.171	0.011	0.218	0.515	0.266
0.737	0.235	0.027	0.157	0.503	0.339
0.690	0.271	0.038	0.082	0.437	0.480
0.636	0.313	0.051	0.054	0.368	0.577
0.583	0.351	0.065	0.032	0.207	0.760
0.495	0.407	0.097	0.001	0.000	0.998

Tableau A5 : Résultats expérimentaux de la courbe binodale en fraction massique à 1 atm et 290.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) [1].

Annexe

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.993	0.000	0.007	0.001	0.000	0.999
0.709	0.264	0.025	0.002	0.053	0.943
0.520	0.415	0.063	0.006	0.111	0.882
0.380	0.493	0.126	0.017	0.187	0.796
0.291	0.513	0.195	0.041	0.285	0.673
0.236	0.510	0.253	0.075	0.369	0.554
0.174	0.490	0.334	0.121	0.439	0.438

Tableau A6 : Tie-lines experimentales en fraction massique à 1 atm et 289.15K
du système ternaire Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) [1].

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.992	0.000	0.008	0.001	0.000	0.999
0.709	0.264	0.025	0.002	0.054	0.942
0.520	0.415	0.064	0.006	0.113	0.880
0.380	0.493	0.127	0.017	0.189	0.792
0.293	0.513	0.193	0.041	0.285	0.673
0.237	0.510	0.252	0.075	0.370	0.553
0.183	0.491	0.325	0.121	0.439	0.438

Tableau A7 : Tie-lines experimentales en fraction massique à 1 atm et 290.15K
du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) [1].

Annexe

Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.99015	0.000	0.00985	0.06853	0.000	0.93147
0.92414	0.06465	0.01121	0.07408	0.04877	0.87715
0.86315	0.12148	0.01537	0.08344	0.09279	0.82377
0.79653	0.18043	0.02304	0.09264	0.12974	0.77762
0.73137	0.23723	0.03140	0.10757	0.17174	0.72069
0.65370	0.29442	0.05188	0.12300	0.21448	0.66251
0.60116	0.32762	0.07123	0.14569	0.26203	0.59229
0.51213	0.37332	0.11454	0.17396	0.30762	0.51842
0.44489	0.39642	0.15870	0.22385	0.35676	0.41940

Tableau A8 : Tie-lines expérimentales en fraction massique à 1 atm et 348.15K du système Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3) [2, 3].

Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.98236	0.0000	0.01764	0.08760	0.0000	0.91240
0.94380	0.03790	0.01830	0.09381	0.01635	0.88984
0.87603	0.10150	0.02246	0.10814	0.05971	0.83215
0.80910	0.16074	0.03016	0.12275	0.11091	0.76633
0.71630	0.23085	0.05284	0.14505	0.16456	0.69040
0.62148	0.28647	0.09204	0.17629	0.22202	0.60168
0.52389	0.32043	0.15568	0.20659	0.26291	0.53050
0.39605	0.33499	0.26896	0.24041	0.29328	0.46632

Tableau A9 : Tie-lines expérimentales en fraction massique à 1 atm et 373.15K du système Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3) [2, 3].

Annexe

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.993	0.000	0.007	0.001	0.000	0.998
0.710	0.264	0.025	0.004	0.051	0.944
0.521	0.415	0.063	0.006	0.114	0.879
0.380	0.493	0.126	0.014	0.187	0.797
0.291	0.513	0.195	0.039	0.283	0.677
0.236	0.510	0.253	0.078	0.369	0.551
0.174	0.490	0.334	0.121	0.445	0.432

Tableau A10 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **NMS** en utilisant **UNIQUAC** à 289.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.992	0.000	0.008	0.001	0.000	0.998
0.710	0.264	0.025	0.003	0.045	0.951
0.520	0.415	0.064	0.006	0.120	0.873
0.380	0.493	0.127	0.014	0.201	0.784
0.293	0.513	0.193	0.037	0.283	0.678
0.237	0.510	0.252	0.077	0.357	0.564
0.183	0.491	0.325	0.124	0.432	0.443

Tableau A11 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **NMS** en utilisant **UNIQUAC** à 290.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Annexe

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.993	0.000	0.007	0.001	0.000	0.998
0.710	0.264	0.025	0.003	0.043	0.952
0.521	0.415	0.063	0.006	0.118	0.875
0.380	0.493	0.126	0.014	0.199	0.786
0.291	0.513	0.195	0.038	0.280	0.680
0.236	0.510	0.253	0.078	0.355	0.565
0.174	0.490	0.334	0.120	0.440	0.439

Tableau A12 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **NMS** en utilisant **NRTL** à 289.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.992	0.000	0.008	0.001	0.000	0.998
0.710	0.264	0.025	0.003	0.045	0.951
0.520	0.415	0.064	0.006	0.120	0.873
0.380	0.493	0.127	0.014	0.202	0.784
0.293	0.513	0.193	0.037	0.283	0.678
0.237	0.510	0.252	0.077	0.357	0.564
0.183	0.491	0.325	0.124	0.432	0.443

Tableau A13 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **NMS** en utilisant **NRTL** à 290.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.993	0.000	0.007	0.924	0.000	0.075
0.710	0.264	0.025	0.499	0.359	0.141
0.521	0.415	0.063	0.325	0.453	0.220
0.380	0.493	0.126	0.238	0.472	0.288
0.291	0.513	0.195	0.206	0.476	0.316
0.236	0.510	0.253	0.190	0.480	0.329
0.174	0.491	0.334	0.161	0.477	0.361

Tableau A14 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **GA** en utilisant **UNIQUAC** à 289.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.992	0.000	0.008	0.909	0.00	0.090
0.710	0.264	0.025	0.483	0.373	0.142
0.520	0.415	0.064	0.316	0.461	0.222
0.380	0.493	0.127	0.233	0.477	0.288
0.293	0.513	0.193	0.204	0.481	0.314
0.237	0.510	0.252	0.189	0.482	0.327
0.183	0.491	0.325	0.167	0.478	0.354

Tableau A15 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **GA** en utilisant **UNIQUAC** à 290.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Annexe

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.993	0.000	0.007	0.991	0.000	0.008
0.710	0.264	0.025	0.702	0.268	0.028
0.521	0.415	0.063	0.510	0.419	0.070
0.380	0.493	0.126	0.370	0.493	0.135
0.291	0.513	0.195	0.284	0.510	0.204
0.236	0.510	0.253	0.232	0.507	0.260
0.174	0.491	0.334	0.173	0.489	0.337

Tableau A16 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **GA** en utilisant **NRTL** à 289.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.992	0.000	0.008	0.990	0.000	0.009
0.710	0.264	0.025	0.702	0.268	0.028
0.520	0.415	0.064	0.509	0.419	0.070
0.380	0.493	0.127	0.369	0.493	0.136
0.293	0.513	0.193	0.286	0.511	0.202
0.237	0.510	0.252	0.232	0.507	0.259
0.183	0.491	0.325	0.181	0.489	0.328

Tableau A17 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **GA** en utilisant **NRTL** à 290.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Annexe

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.993	0.000	0.007	0.475	0.114	0.999
0.710	0.264	0.025	0.002	0.054	0.943
0.521	0.415	0.063	0.004	0.113	0.881
0.380	0.493	0.126	0.012	0.186	0.801
0.291	0.513	0.195	0.038	0.284	0.677
0.236	0.510	0.253	0.079	0.371	0.548
0.174	0.490	0.334	0.122	0.446	0.431

Tableau A18 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **QN** en utilisant **UNIQUAC** à 289.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.992	0.000	0.008	0.003	0.000	0.996
0.710	0.264	0.025	0.008	0.038	0.952
0.520	0.415	0.064	0.011	0.116	0.872
0.380	0.493	0.127	0.018	0.200	0.780
0.293	0.513	0.193	0.039	0.282	0.678
0.237	0.510	0.252	0.073	0.359	0.566
0.183	0.491	0.325	0.120	0.434	0.444

Tableau A19 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **QN** en utilisant **UNIQUAC** à 290.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Annexe

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.993	0.000	0.007	0.004	0.000	0.995
0.710	0.264	0.025	0.008	0.036	0.954
0.521	0.415	0.063	0.011	0.114	0.873
0.380	0.493	0.126	0.018	0.197	0.783
0.291	0.513	0.195	0.039	0.280	0.679
0.236	0.510	0.253	0.073	0.358	0.567
0.174	0.490	0.334	0.117	0.441	0.440

Tableau A20 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **QN** en utilisant **NRTL** à 289.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.992	0.000	0.008	0.003	0.000	0.996
0.710	0.264	0.025	0.008	0.038	0.952
0.520	0.415	0.064	0.011	0.116	0.872
0.380	0.493	0.127	0.018	0.200	0.780
0.293	0.513	0.193	0.039	0.282	0.678
0.237	0.510	0.252	0.073	0.359	0.566
0.183	0.491	0.325	0.120	0.434	0.444

Tableau A21 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **QN** en utilisant **NRTL** à 290.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Annexe

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.993	0.000	0.007	0.788	0.000	0.999
0.710	0.264	0.025	0.014	0.005	0.980
0.521	0.415	0.063	0.022	0.025	0.952
0.380	0.493	0.126	0.037	0.066	0.896
0.291	0.513	0.195	0.077	0.153	0.769
0.236	0.510	0.253	0.120	0.267	0.611
0.174	0.490	0.334	0.141	0.403	0.454

Tableau A22 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **TA** en utilisant **UNIQUAC** à 289.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.992	0.000	0.008	0.035	0.000	0.964
0.710	0.264	0.025	0.033	0.012	0.954
0.520	0.415	0.064	0.031	0.026	0.941
0.380	0.493	0.127	0.043	0.058	0.898
0.293	0.513	0.193	0.076	0.141	0.781
0.237	0.510	0.252	0.116	0.260	0.622
0.183	0.491	0.325	0.144	0.393	0.461

Tableau A23 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **TA** en utilisant **UNIQUAC** à 290.15K du système Trichlorométhane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.993	0.000	0.007	0.036	0.000	0.963
0.710	0.264	0.025	0.017	0.011	0.981
0.521	0.415	0.063	0.014	0.004	0.981
0.380	0.493	0.126	0.021	0.015	0.963
0.291	0.513	0.195	0.051	0.055	0.892
0.236	0.510	0.253	0.101	0.151	0.747
0.174	0.491	0.334	0.138	0.347	0.514

Tableau A24 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **TA** en utilisant **NRTL** à 289.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.992	0.000	0.008	0.001	0.000	0.998
0.710	0.264	0.025	0.007	0.003	0.989
0.520	0.415	0.064	0.011	0.014	0.974
0.380	0.493	0.127	0.021	0.042	0.936
0.293	0.513	0.193	0.050	0.107	0.841
0.237	0.510	0.252	0.097	0.216	0.686
0.183	0.491	0.325	0.139	0.371	0.489

Tableau A25 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **TA** en utilisant **NRTL** à 290.15K du système Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3).

Annexe

Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.990	0.000	0.009	0.989	0.000	0.011
0.924	0.064	0.011	0.915	0.072	0.012
0.863	0.121	0.015	0.850	0.133	0.016
0.796	0.180	0.023	0.780	0.195	0.024
0.731	0.237	0.031	0.713	0.253	0.032
0.653	0.294	0.051	0.636	0.309	0.053
0.601	0.327	0.071	0.585	0.341	0.073
0.512	0.373	0.114	0.500	0.383	0.116
0.444	0.396	0.158	0.437	0.402	0.159

Tableau A26 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **GA** en utilisant **NRTL** à 348.15K du système Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3).

Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.990	0.000	0.009	0.144	0.000	0.855
0.924	0.064	0.011	0.231	0.097	0.671
0.863	0.121	0.015	0.276	0.180	0.543
0.796	0.180	0.023	0.277	0.256	0.466
0.731	0.273	0.031	0.291	0.327	0.381
0.653	0.294	0.051	0.274	0.368	0.356
0.601	0.327	0.071	0.301	0.366	0.331
0.512	0.373	0.114	0.287	0.391	0.320
0.444	0.396	0.158	0.312	0.393	0.294

Tableau A27 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **TA** en utilisant **NRTL** à 348.15K du système Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3)

Annexe

Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.982	0.000	0.017	0.030	0.000	0.969
0.943	0.037	0.018	0.045	0.017	0.936
0.876	0.101	0.022	0.085	0.067	0.846
0.809	0.160	0.030	0.133	0.122	0.743
0.716	0.230	0.052	0.166	0.178	0.655
0.621	0.286	0.092	0.204	0.218	0.576
0.523	0.320	0.155	0.224	0.245	0.529
0.396	0.334	0.268	0.238	0.284	0.477

Tableau A28 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **NMS** en utilisant **UNIQUAC** à 373.15K du système Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3)

Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3)					
wL(1)	wL(2)	wL(3)	wR(1)	wR(2)	wR(3)
0.982	0.000	0.017	0.080	0.000	0.919
0.943	0.037	0.018	0.091	0.021	0.887
0.876	0.101	0.022	0.109	0.063	0.826
0.809	0.160	0.030	0.126	0.111	0.761
0.716	0.230	0.052	0.143	0.161	0.694
0.621	0.286	0.092	0.173	0.219	0.606
0.523	0.320	0.155	0.208	0.261	0.529
0.396	0.334	0.268	0.249	0.290	0.460

Tableau A29 : Résultats de simulation en fractions massiques obtenus par **QN** en utilisant **UNIQUAC** à 373.15K du système Cyclohexane (1) - Benzène (2) –Tetraméthylène sulfone (3).

Références citées dans l'annexe :

- [1] A. Boultif, A.Kabouche, S.Ladjel. Application of genetic algorithm (GA) and Threshold acceptance (TA) to a ternary liquid-liquid equilibrium system. International review on modelling and simulations (IREMOS). Vol.9. N.1. February 2016.
- [2] R.M. De Fre . . Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema. Chemistry Data Series, Vol .V, Part 3.1980. Pages 75-78, 83, 89.
- [3] J.M. Sorensen, W. Arlt. Liquid-liquid equilibrium data collection. Ternary system. Vol.V. Part 2. Pages 75,76.