

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA
FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**



Mémoire de fin d'études Diplôme Master

Académique Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : raffinage et technologie des hydrocarbures

Présenté Par :

Belfar Sabah
Bida Djihad Meriem

Thème

**Etude expérimentales et corrélation des systèmes
ternaire**

Devant le jury composé de :

Encadreur	Bacha Oussama	M.C.B	U.K.M.O
Président	CHANNOUFE Nasserline	M.A.A	U.K.M.O
Examineur	GOUDJIL Mehammed Bilal	M.C.B	U.K.M.O

Année Universitaire : 2017/2018



Remerciements

Nous remercions tout d'abord Dieu, le tout puissant pour la volonté et le courage qu'il nous a donné pour mener à terme ce travail.

On remercions encore le Dr .BACHA Oussama pour avoir accepté d'être notre directeur de mémoire, pour ses critiques, ses conseils très précis sur notre travail et pour avoir relu, corrigé et commenté très soigneusement ce manuscrit. Nous espérons qu'il trouve dans cette thèse l'expression de nos profonds respects.

. Nous tenons ensuite à remercier nos parents pour le soutien inconditionnel dont ils ont fait preuve.

Merci pour le soutien financier, moral, psychologique et matériel. Nous somme la aujourd'hui, c'est grâce à vous !

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
<i>Chapitre II : Procédure expérimentale</i>		
Tableau (II.1)	Produits chimiques utilisés	20
Tableau (II.2)	Propriétés physiques de chloroforme	21
Tableau (II.3)	Propriétés physiques d'éthanol	22
Tableau (II.4)	Propriétés physiques de 1-Octanol	23
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>		
Tableau (III.1)	Tableau Données expérimentales sur la courbe de solubilité pour(l'eau +éthanol + chloroforme) à 20°C et pression atmosphérique	28
Tableau (III.2)	Données expérimentales sur la courbe de solubilité pour (eau + éthanol +1-Octanol) à 20°C et pression atmosphérique.	28
Tableau (III.3)	Données d'équilibres expérimentaux (tie- line) du système (eau +éthanol chloroforme+) en fraction massique	29
Tableau (III.4)	Données d'équilibres expérimentaux (tie- line) du système (eau+ éthanol + 1-Octanol) en fraction massique	30
Tableau(III.5)	les coefficients de distributions (K_{Deau}) et le facteur de séparation (β^*) pour chaque système.	31
Tableau(III.6)	Les valeurs de sélectivité obtenues pour les deux systèmes (eau+éthanol+chloroforme), (eau+éthanol+1-Octanol)	32
Tableau (III.7)	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système : (eau+éthanol+chloroforme), (eau+éthanol+1-Octanol)	34
Tableau (III.8)	les Valeurs des paramètres d'interaction binaire NRTL pour le système ternaire (eau + éthanol + chloroforme), (eau+éthanol+1-Octanol)	34

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
Chapitre I: Aspect théorique sur l'extraction liquide-liquide		
Figure. (I.1)	Procédé d'extraction liquide-liquide	6
Figure (I.2)	Type de systèmes ternaires	11
Figure (I.3)	Diagramme isotherme d'un mélange binaire présente lacune demiscibilité.	12
Figure. (I.4)	principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.	13
Chapitre II : Procédure Expérimentale		
Figure(II.1)	La courbe d'étalonnage du système (eau +éthanol+ chloroforme)	26
Figure(II.2)	La courbe d'étalonnage du système (eau +éthanol+1- octanol)	26
Chapitre III : Résultats et discussions		
Figure (III.1)	Diagramme d'équilibre du système ternaire (eau +éthanol+chloroforme) représente la courbe bimodale et tie-line.	29
Figure (III.2)	Diagramme d'équilibre du système ternaire (eau+ éthanol +1-Octanol)représente la courbe binodale et tie-line.	30
Figure (III.3)	Diagramme d'Othmer-Tobias pour les systèmes ternaires (eau+éthanol+chloroforme)et (eau+éthanol+1-Octanol)	33
Figure (III.4)	Diagramme de hand pour les systèmes ternaires eau+éthanol+chloroforme)et (eau+éthanol+1-Octanol)	33

Sommaire

Remerciements

Liste des tableaux

Liste des figures

Sommaire

Introduction générale 01

CHAPITRE I: Aspect théorique sur l'extraction liquide-liquide

I.1 Définition	04
I.2 principe	04
I.3 Processus de l'extraction	05
I.4 classification du système d'extraction	06
I.4.1 Extraction par solvation	06
I.4.2 Extraction par échange cationique	06
I.4.3 Extraction par échange d'anion	06
I.4.4 Extraction par chélation	06
I.5 classification des solvants	07
I.5.1 Solvants polaires et apolaires	07
I.5.2 Solvants aprotiques et dipolaires	07
I.5.3 Solvants aprotiques et apolaire	07
I.5.4 Solvants aprotiques et peu polaires	07
I.6 Equilibres liquide-liquide	08
I.7 Paramètres d'équilibres	09
I.7.1 Le coefficient de distribution ou de partage	09
I.7.2 Sélectivité	09
I.7.3 Facteur de Séparation	10
I.8 Miscibilité de phases	10
I.9 Représentation des mélanges sur le diagramme ternaire	10
I.9.1 Types de diagramme	10
I.9.2 Lecture des diagrammes ternaires	12
I. 10 avantages et inconvénient de l'extraction liquide- liquide	14

I. 10.1 avantage de l'extraction liquide -liquide	14
I.10.2 inconvénient des extractions liquides-liquide	14
I.11 Propriétés	14
I.11.1 Propriétés de l'Extractant	14
I.11.2 Propriétés du Diluant	16
I.12 Problèmes avec les extractions liquides-liquides	16
I.13 Paramètres influençant l'extraction	17
I .14 Applications du procédé d'extraction liquide-liquide	17
I .15 Modèle NRTL	18

CHAPITRE II : Procédure Expérimentale

II.1 Produits chimiques utilises	20
II.1.1 Chloroforme	20
II.1.1.1 Propriétés physiques	21
II.1.1.2 Propriétés chimiques	21
II.1.1.3 Utilisations	21
II.1.2 Éthanol	22
II.1 .2.1 Propriétés physiques	22
II.1.2.2 Propriétés chimiques	23
II.1.2.3 Utilisations	23
II.1.3 1-Octanol	23
II.1.3.1 Propriétés physiques	23
II.1.3 .2 propriétés chimique	24
II.1.3 .3 Utilisations	24
II.2 Matériels	24
II.3 Techniques expérimentales	24
II.3.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les Systèmes ternaires	25
II.3.2 Construction des droites d'équilibres (Tie-line) pour lesSystèmes ternaire	25

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Les systèmes ternaires	28
a-Eau+éthanol+chloroforme	28
b-Eau+éthanol+octanol-1	28
III.1.1 comparaison entre les systèmes ternaires pour les deux solvants	31

III.1.2 Paramètres de suivi	31
III.1.3 La sélectivité	31
III.1.4 fiabilité des données expérimentales	32
III.1.4.1 Corrélation d'Othmer-Tobias	32
III.1.4.2 Corrélation de Han	32
<i>Conclusion générale</i>	37
<i>Références bibliographiques</i>	39
<i>Résumé</i>	

Introduction Générale

Introduction Générale

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire. Bien que le principe de cette technique soit relativement simple, les séparations qu'elle permet de réaliser sont en réalité le résultat de la conjonction d'un grand nombre de phénomènes physico-chimiques. [1]

Cette méthode est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques qui nécessitent souvent des produits coûteux et une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à des très nombreuses substances. En outre ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement des quantités importantes de substance, que pour celui de traces infimes.

L'avantage de l'extraction liquide-liquide 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.

D'une manière générale, l'extraction liquide - liquide est une technique qui permet la Séparation de deux ou plusieurs constituants en tirant profit des différences de leur distribution dans deux liquides pratiquement non miscibles. La procédure consiste à mettre en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre liquide appelé solvant qui va extraire préférentiellement un ou plusieurs des solutés pour donner naissance à la phase extrait. [2]

L'extraction liquide-liquide est une technique efficace qui permet la séparation et la purification de plusieurs composés chimiques (Cote, 1998) Elle est basée sur la séparation des composés en fonction de leur solubilité relative dans deux liquides non miscibles, généralement de l'eau et un solvant organique. Cette technique implique un transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction. [3]

Ce mémoire est structuré en trois chapitres qui sont décrits brièvement dans ce qui suit. Une introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt du thème, Une

revue bibliographique sur les aspects théoriques sur la thermodynamique des équilibres de phase liquide-liquide est présentée dans le chapitre I. Le deuxième chapitre mentionne les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre du système ternaire (eau éthanol + chloroforme), (eau+ éthanol+ 1-octanol).

Le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide liquide du système (eau+ éthanol+ chloroforme), (eau+éthanol+1-octanol), ainsi que leur discussion.

Finalement le travail est terminé par une conclusion générale.

Chapitre I

Aspect théorique sur l'extraction liquide-liquide

I.1. Définition

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant c'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases Liquides non miscibles Sans transfert de chaleur.

Elle consiste à extraire un ou plusieurs constituants d'une solution par dissolution au contact d'un solvant dans lesquels les corps sont solubles.

Cette opération est fréquemment utilisée pour séparer d'un mélange liquide des Constituants dont les volatilités sont faibles ou très voisines, ou qui donnent des azéotropes, ou encore qui sont thermo-dégradables.

Pour que l'opération soit réalisable il est nécessaire :

- que les deux phases ne soient pas complètement miscibles
- que leur masse volumique soient différentes
- qu'il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange. [4]

I.2 Principe

L'extraction liquide- liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant en profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Le système bi phasique est composé d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs solutés et d'une solution organique composée d'un diluant non miscible à l'eau et un composé organique appelé extractant. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré. En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide- liquide requiert trois opérations successives :

-La mise en contact intime d'une solution d'alimentation· contenant les solutés à séparer 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 (Figure I.1). Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique et pratiquement à un état lié à sa vitesse de diffusion d'une phase dans l'autre.

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

-La dernière étape correspond à la récupération du soluté désiré, cette étape est appelée dés extraction par une solution aqueuse (recyclage de la phase organique). [5]

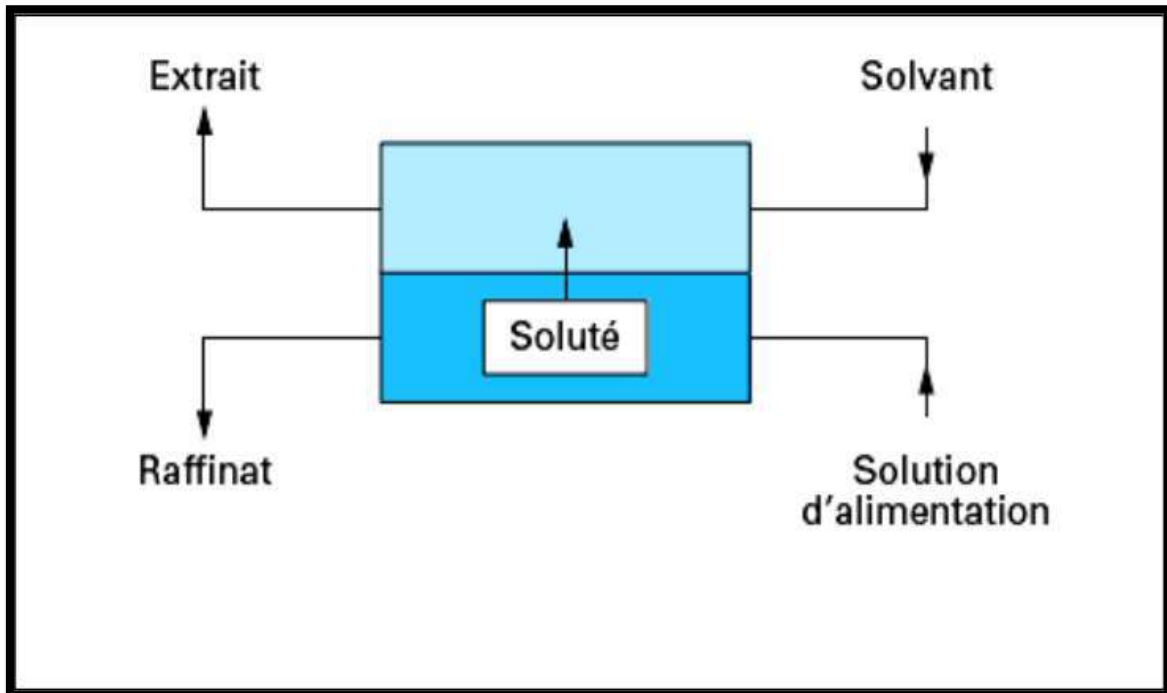


Figure. (I.1) : Procédé d'extraction liquide-liquide

I.3 Processus de l'extraction

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

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

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

La séparation ou décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en

une phase continue distincte de l'autre. Les émulsions stables, c'est à dire qui ne présentent pas de phénomène de coalescence sont à proscrire. La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées, ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération. [4]

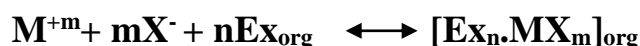
I.4 Classification des systèmes d'extraction

Le mode d'action d'un extra tant dépend de ces propriétés chimiques et des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction

I.4.1 Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphoryles.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où Ex : le composé organique extractant.

M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

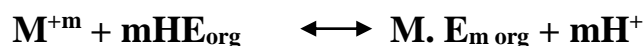
X^- : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient stœchiométrique 'n' peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction.

I.4.2 Extraction par échange cationique

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :

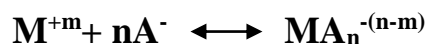


Et le coefficient de distribution s'écrit :

$$\text{Log}E = \text{log}k + m \text{ log } HE + mPH$$

I.4.3 Extraction par échange d'anion :

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre suivant :



Avec $n > m$

Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, telles que les amines et les sels d'ammonium.

I.4.4 Extraction par chélation

Dans ce système, l'extraction fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme savant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'équilibre est décrit comme suit :



I.5 Classification des solvants

Il n'existe pas de classement officiel des solvants. Ceux-ci peuvent être classés selon leurs similitudes de groupement chimiques : hydrocarbures aromatiques, alcools, esters, cétones, éthers... Mais la chimie vues précédemment semble plus intéressante classification selon les propriétés concernant l'extraction liquide-liquide.

I.5.1 Solvants portiques et polaires

Ces solvants peuvent former des liaisons H, possèdent un fort moment dipolaire (μ élevé) et un fort pouvoir ionisant. Ils sont souvent miscibles à l'eau. Citons comme exemple l'acide formique ou les autres acides carboxyliques. Ce sont des solvants utilisés lors de back-extraction.

I.5.2 Solvants aprotiques et dipolaires

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

I.5.3 Solvants aprotiques et apolaires

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

I.5.4 Solvants aprotiques et peu polaires

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

On retrouve dans cette famille l'éther, le thioéther ou le tétrahydrofurane. Ces deux dernières familles de solvants seront préférentiellement utilisées en extraction liquide-liquide.

D'autres classifications sont disponibles, comme celle de Rohrschneider et Snyder qui Hildebrand selon les solubilités. [8]

I.6 Equilibres liquide-liquide

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 et notamment le taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation).

Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît. A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse. Lorsque les deux potentiels chimiques aboutissent à une égalité, l'équilibre est alors atteint, et les concentrations en soluté dans les deux phases restent fixes. Cet état d'équilibre est traduit par la règle des phases introduite par GIBBS :

$$\varphi + \nu = c + 2$$

Où φ : nombre de phases mises en jeu.

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

c : nombre de constituants

Donc selon la règle des phases, un système ternaire liquide-liquide (soluté, solvant1, solvant2) présente trois degrés de liberté. Autrement dit, à une température et une pression fixes, la composition (concentration) du soluté dans une phase peut déterminer la composition de l'autre phase à l'équilibre. [5]

I.7. Paramètres d'équilibre :

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

I.7.1 Le coefficient de distribution ou départage

Le coefficient de distribution ou de partage « D » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat. Le coefficient de distribution est défini par l'équation suivante :

$$D = Y_B / X_B$$

Où : Y_B : la fraction de soluté dans l'extrait

X_B : la fraction de soluté dans le raffinat.

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

I.7.2 Sélectivité

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation de la fraction massique en soluté dans l'extrait par rapport à la fraction massique en soluté dans le raffinat après élimination du solvant. Le degré de sélectivité d'un solvant est défini par : $S = Y_B / Y_A / (X_B / X_A)$

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

$$S = (Y_B / Y_A) / (X_B / X_A)$$

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

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

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

$$Y_B / X_B < Y_A / X_A \text{ Donc } S < 1.$$

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant. [9]

I.7.3 Facteur de Séparation

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

$$\beta^* = D_2/D_1$$

Deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants. [10]

I.8 Miscibilité de phases

La miscibilité partielle en phase liquide est un fait d'observation courante, elle découle des interactions moléculaires qui, au sein d'une phase dense, s'exercent entre les constituants. Les différences de polarité jouent un rôle prépondérant dans les mélanges entre hydrocarbures et des solvants. Il faut également citer l'auto-association par liaison hydrogène, qui est responsable de l'immiscibilité presque totale de l'eau et des hydrocarbures aux environs de la température ordinaire, ou de la miscibilité partielle d'éthanol avec les hydrocarbures saturés.

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. [11] [12]

I.9 Représentation des mélanges sur le diagramme ternaire

I.9.1 Types de diagramme

A température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépende de la solubilité réciproque des constituants de mélange ternaire pris deux à deux. On a les types de mélange suivant (figure (I.2)) :

- les trois constituants forment une phase homogène en toutes proportions
- l'un des mélanges binaires présent une lacune (solubilité partielle) de miscibilité (Diagramme de type I)

-deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type II)

-les trois mélanges binaires présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type)

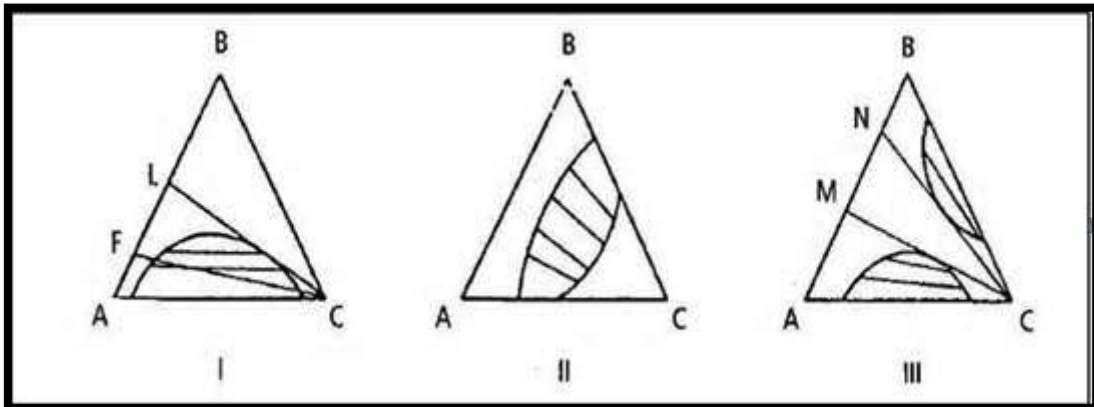


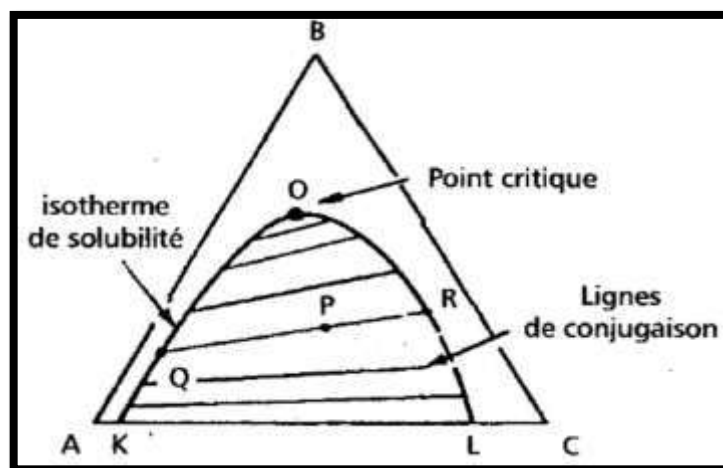
Figure (I.2) : Type de systèmes ternaires.

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, le diagramme de 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 (I. 3), B est miscible en toutes proportions avec A et C mais A et C ne sont pas totalement miscibles.



Figure(I.3) : Diagramme isotherme ; d'un des mélanges binaires présente lacune de miscibilité.

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 dessous 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 sont dits points conjugués existe un point limite O qui est à lui-même son propre Conjugué et que l'on l'appelle point critique.

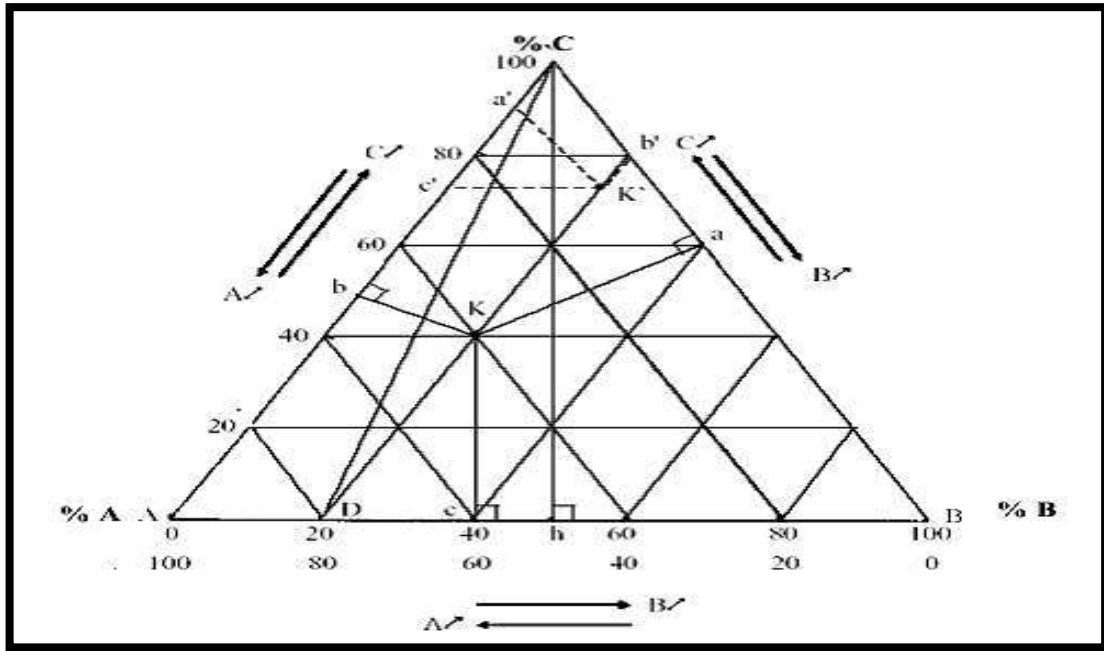
Le tronçon KO, relatif à des phases riches en diluant, constitue en extraction liquide-liquide, le lieu des compositions des raffinats, alors que le tronçon OL, se rapportant à des phases riches en solvant, est le lieu des compositions des extraits. La représentation d'un système à quatre constituant 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. [13] [10]

I.9.2. 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, BC,

A-C. chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $\%A + \%B + \%C = 100\%$. La figure suivante rappelle les règles de lecture du diagramme



Figure(I.4) : principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

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

Représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100% de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations de 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.

$$\%A = K_a = 40\%A$$

$$\%B = K_b = 20\%B$$

$$\%C = K_c = 40\%C$$

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

Chaque longueur de segment perpendiculaire à coté un 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 côtes du triangle $Ca'+Cb'+Cc'$ est égale à la longueur du coté CA du triangle ABC :

$CA=Ca'+ac'+c'A$, soit $CA=CB=AB=100\%= Ca+Cb'+Ac'$ et la fraction de chaque constituant sont :

$$\%A=Ca'=10\%A$$

$$\%B=Cb'=20\%B$$

$$\%C=Ac'=70\%C$$

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 AB restera inchangée et égale à 4.[14]

I. 10 avantages et inconvénient de l'extraction liquide- liquide

I. 10.1. Avantage de l'extraction liquide –liquide Grande capacité : de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple séparation par affinités /aromatique dans l'industrie pétrolière. **Sélectivité :** en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de production de pyridine anhydre. **Des produits thermosensibles :** peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines).

Cas de produits lourds et très dilués : et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple d'élimination du phénol dans des effluents aqueux.

I.10.2 inconvénient des extractions liquides-liquide

- Nécessité de grands volumes de solvants. - Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau difficile à automatiser. [15]

I.11. Propriétés

I.11.1. Propriétés de l'Extractant

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique.

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physicochimiques.

Cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer :

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire.
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise, ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).
- Une viscosité faible (moins de 3 MPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorables au transfert de matière.
- La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle aussi détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible.
- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- Pour la mise en oeuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être prises en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seul les extractants peu volatil peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni se précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable. Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de

distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant [5].

I.11.2. Propriétés du Diluant

C'est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a un grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique.

Souvent les extractants purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial. On peut distinguer deux types de diluant

- **diluants inertes** qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide.
- **diluants actifs** qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une troisième phase en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté.
 - Le choix du diluant dépend des caractéristiques suivantes :
 - Insolubilité avec l'eau.
 - Faible viscosité.
 - Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins 120 Kg m³.
 - Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à 10N m⁻¹.
 - Une stabilité chimique et une absence de toxicité. Une température d'ébullition supérieure à 170°C dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation [5].

I.12. Problèmes avec les extractions liquides-liquides

- Dissolution d'une phase dans l'autre.
- Saturation d'un soluté dans une phase.
- Réaction d'un soluté avec une phase.

Donc :

- On doit utiliser de faibles concentrations.
- On doit maintenir des conditions idéales de pH, etc. [16].

I.13. Paramètres influençant l'extraction

Considérant l'extraction comme une réaction chimique, les paramètres usuels doivent être pris en compte :

- Température du milieu.
- Concentration des différents composants mis en jeu dans la réaction.
- Plus spécifiquement, de nombreux autres paramètres influent sur l'extraction :
- Nature du diluant (polaire ou non, dissociant ou non...).
- Nature des ions non participant en phase aqueuse.
- Temps de contact entre les phases [16].

I.14. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. Actuellement, ce procédé 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 de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que le cuivre, l'uranium et le vanadium).
- la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium).
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique), Production des radionucléides, un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide-liquide[17].

I.15 Modèle NRTL

L'équation NRTL, assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Elle tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales. Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants. [18]

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

- La flexibilité fournie par ses six paramètres permet de représenter toutes sortes de formes des coefficients d'activité en fonction de la composition d'un mélange binaire.
- Elle permet de représenter les équilibres liquide-liquide.
 - Elle ne contient que des paramètres binaires et la validité du modèle qui a servi à l'établir est confirmée par la possibilité de prédire les équilibres liquide-vapeur des mélanges ternaires et supérieurs à partir de données binaires et les équilibres liquide-liquide à plus de trois constituants à partir des ternaires.
 - Elle permet de représenter les enthalpies de mélange. [19]

Chapitre II

Procédure expérimentale

La présente étude porte sur l'équilibre liquide –liquide dans un système ternaire et son application à l'extraction. Cette technique permet de séparer des composés dans un mélange en se basant sur le phénomène de non-miscibilité ou différence de solubilités.

Dans ce chapitre, nous sommes intéressés à étudier l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + éthanol+ chloroforme), (eau+ éthanol + 1-Octanol) à une température constante $T= 20\pm 1^{\circ}\text{C}$ et une pression atmosphérique.

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

II.1 Produits chimiques utilisés

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude ainsi que leur Source, leur degré de pureté, certaines de leurs propriétés physiques telles que le poids d'ébullition, la densité, et l'indice de réfraction, pureté sont montrés dans le tableau (II.1) suivant :

Tableau (II.1) : Produits chimiques utilisés

Produit Chimique	Pureté	Provenance	Point D'ébullition $T=^{\circ}\text{C}$	Densité (20/4) g/cm^3	Indice de réfraction à 20°c
L'eau distillée	100%	Externe	100	1	1.3335
Ethanol	99.9%	Laboratoire	78 à 78.5	.07893	1.3635
Chloroforme	99%	Laboratoire	62	1.483	1.4470
1-Octanol	99%	Laboratoire	194.85 $^{\circ}\text{C}$	0.83	1.4275

II.1.1 Chloroforme

Le chloroforme ou trichlorométhane est un composé chimique organochloré de formule brute : CHCl_3 . Eugène Soubeiran (en France), Justus Von Liebig (en Allemagne) et Samuel Guthrie (en Amérique) ont découvert en même temps le chloroforme, préparé pour la première fois en 1831. Fréquemment utilisé comme solvant, le chloroforme tend à être remplacé actuellement par le dichlorométhane, aux propriétés similaires mais moins toxique. Le chloroforme a été jadis utilisé comme anesthésique dans les blocs opératoires et comme conservateur pour la viande.

II.1.1.1 Propriétés physiques

Le chloroforme est un liquide incolore, volatil, d'odeur agréable et étherée détectable vers 85 ppm. Il est très peu soluble dans l'eau (0.8% en poids à 20 °C), par contre miscible avec la plupart des solvants organiques. En outre, le chloroforme dissout un grand nombre de substances telles que graisses, huiles, résines. Ses principales caractéristiques physiques sont données dans le Tableau (II .2) :

Tableau (II .2) : Propriétés physiques de Chloroforme

Numéro CAS	67-66-3
Masse molaire	119.38g/mol
Température d'inflammation	982°C
Point de fusion	-63°C
Pression de vapeur	213 hPa (20°C)

II.1.1.2 Propriétés Chimiques

Convenablement stabilisé au moment de sa fabrication par l'addition d'antioxydants (généralement 0.6à 1 d'éthanol), le chloroforme ne s'oxyde que très lentement à froid.

Exposé de façon prolongée à l'air ou à la lumière, il se décompose en donnant notamment du chlorure d'hydrogène, du chlore et du dichlorure de carbonyle

A température élevée (290°C pour liquide et 450 °C pour les vapeurs), la pyrolyse du Le chloroforme conduit à la formation de divers produits toxiques parmi lesquels le tétrachloroéthylène, le chlorure d'hydrogène, le chlore, le dichlorure de carbonyle et le monoxyde de carbone. Il résiste bien à l'eau à température ordinaire mais li s'hydrolyse à chaud en donnant notamment naissance à de l'acide formique et de l'acide chlorhydrique.

La plupart des métaux usuels ne sont pas attaqués par le trichlorométhane mais la formation de produits acides en présence d'humidité et sous l'action de la chaleur peut entraîner une corrosion des surfaces métalliques. Le trichlorométhane peut réagir violemment avec l'aluminium, le magnésium, les métaux alcalins et alcalinoterreux, les bases fortes comme la soude et la potasse ainsi que les alcoolates alcalins. Il peut déclencher une réaction explosive avec l'acétone en présence d'une substance basique.

II.1.1.3 Utilisations

Permet les différentes utilisations de chloroforme en peut citer :

- Fabrication d'hydrocarbures chlorofluorés.
- Extraction des huiles essentielles et des alcaloïdes.

- Extraction des antibiotiques, hormones, nicotine, quinine, vitamines dans l'industrie des produits pharmaceutiques.

- Solvant et agent de purification dans l'industrie des matières. [18]

II.1.2 Éthanol

II.1.2.1 Propriétés physiques

L'éthanol (C_2H_6O) est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable, décelable dès 84 ppm.

L'éthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction du liquide : 1 vol. D'éthanol + 1 vol. D'eau donnent 1,92 vol. De mélange.

Par contre il y a expansion du liquide lorsque l'éthanol est mélangé à de l'essence.

L'éthanol est également miscible à la plupart des solvants usuels. C'est un bon solvant des graisses et il dissout de nombreuses matières plastiques.

Le titre d'un mélange eau/éthanol est le rapport entre le volume d'alcool absolu contenu dans ce mélange et le volume de celui-ci à 15 °C ; il est exprimé en % en volume.

L'éthanol peut être commercialisé sous forme anhydre (éthanol à 100 % en volume appelé aussi alcool absolu) ou à différentes concentrations dans l'eau, principalement à 95 % et, pour des usages antiseptiques, à 70 %.

Pour les usages autres qu'alimentaires, des dénaturants sont ajoutés. L'éthanol dénaturé, que l'on trouve également dans le commerce sous le nom d'alcool à brûler, est de l'éthanol dans lequel on a dissous divers produits pour le rendre impropre à la consommation.

Tableau (II .3) : Propriétés physiques d'Éthanol

N° CAS	64-17-5
Masse molaire	46,07 g/mol
Température d'inflammation	423 - 425 °C ;
Point de fusion	-114°C
Pression de vapeur	5,9 kPa à 20 °C 10 kPa à 30 °C 29,3 kPa à 50 °C
Solubilité	Dans l'eau miscible, complété dans les solvants polaires et apolaires (acétone, éther d'éthylique)

II.1.2.2 Propriétés Chimiques

Dans les conditions normales, l'éthanol est un produit stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, déshydrogénation, déshydratation et estérification).

Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants : acide nitrique, acide perchlorique, perchlorates, peroxydes, permanganates, trioxyde de chrome...

La réaction avec les métaux alcalins conduit à la formation d'éthylate et à un dégagement d'hydrogène ; elle peut être brutale sauf si elle est réalisée en l'absence d'air pour éviter la formation de mélanges explosifs air-hydrogène.

Le magnésium et l'aluminium peuvent également former des éthylates, la plupart des autres métaux usuels étant insensibles à l'éthanol.

II.1.2.3 Utilisation

- Solvant utilisé dans l'industrie des peintures, vernis, encres, matières plastiques, adhésifs, explosifs, parfums, cosmétiques, l'industrie pharmaceutique...
- Matière première pour la production de nombreux composés : acide acétique, acrylate d'éthyle, acétate d'éthyle, éthers de glycol, éthylamine, éthylène, éthersoxydes notamment l'ETBE (éthyl-tert-butyl-éther)...
- Désinfectant, biocide.
- Composant de boissons alcoolisées. [20]

II.1.3 Octanol

II.1.3.1 Propriétés physiques

Liquide huileux incolore ; Point d'ébullition 195 °C ; densité relative 0,822-0,830 ; indice de réfraction 1,428-1,431 ; point d'éclair 82,5 °C ; soluble dans 5 volumes d'éthanol à 50% ou 3 volumes d'éthanol et d'huile à 60%, indice d'acide <1,0. Ce produit a arôme de cire grasse douce et aigre, et a aussi des saveurs d'agrumes, d'écorce d'orange et de rose, comme la note de fond des crèmes de racine de panais, dont la durée n'est pas longue. Et il a aussi une odeur de graisse et de fruits, ainsi qu'une saveur douce et légère d'herbe. [21]

Tableau (II .4) : Propriétés physiques de 1-Octanol

N° CAS	111-87-5
Masse molaire	130.2279g/mol
Température d'inflammation	270°C
Point de fusion	-16°C
Pression de vapeur	0.032m bar à 20
Solubilité	solubilité dans l'eau (0.540 g/l (eau, 25°C))

II.1.3.2 Propriétés Chimiques

Le 1-octanol existe sous la forme d'acétate ou d'acétate libre, les esters de butyrate et d'isovalérate sont amers dans l'orange, le pamplemousse, l'orange douce, le thé vert, les feuilles de violette et d'autres huiles essentielles. Dans la production industrielle, l'octanol -1 peut être obtenu par la réduction de l'octyl aldéhyde ou l'estérification de l'acide octanoïque dans l'huile de coco. L'octanol-1 peut également être préparé par synthèse de carbonyle avec l'heptène-1 comme matière première. L'heptène, le monoxyde de carbone et l'hydrogène peuvent réagir en présence de sel de cobalt à 150-170 ° C et sous une pression élevée de 20-30 MPa pour générer de l'aldéhyde. Après élimination du cobalt, l'aldéhyde ci-dessus est converti en alcool primaire par hydrogénation sous pression avec le catalyseur de nickel. Il y a eu une technologie de production mature de cette méthode dans les pays étrangers. [21]

II.1.3.3 Utilisations

Le 1-octanol est utilisé comme précurseur pour préparer les esters, qui sont utilisés dans les parfums et les arômes. Il est utilisé comme additif alimentaire, agent anti-mousse et émulsifiant dans les émulsions anti-rouille. Il est largement impliqué dans l'industrie chimique pour la synthèse d'éthoxylates, d'alkyl sulfates et d'éther sulfates. Il est utilisé comme solvant dans les peintures, les vernis, les cires et les revêtements de surface et principalement impliqué dans la chimie agricole pour inhiber la croissance excessive des plants de tabac [22]

II.2. Matériels

- ✓ Balance électrique
- ✓ Agitateur
- Réfractomètre
- ✓ Bécher (50ml)
- ✓ Barre magnétique
- ✓ Seringue
- ✓ Tube support
- ✓ Acétone

II.3. Techniques expérimentales

L'isotherme de solubilité (courbe binodale) a été déterminée par la méthode de point de trouble. Les compositions de la courbe binodale ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et ont été utilisées comme courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions des Tie -line.

II.3.1. Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires

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

-Partie droite de la courbe

On prépare par pesée une série des mélanges binaires (diluant + soluté) à l'aide d'une balance électrique, l'agitation des mélanges est assurée par un agitateur mécanique de vitesse Constante. On a titré par le solvant jusqu'à l'apparition d'un trouble (jusqu'au point où le mélange binaire et commencé de perdre son homogénéité et juste après ce point on remarque présence des deux phases), et on noter le volume de solvant versé. Et on mesure l'indice de réfraction (nd) des nouveaux mélanges à l'aide d'un réfractomètre.

-Partie gauche de la courbe

Nous suivons les mêmes étapes précédentes, la différence entre les deux parties consiste dans : pour la 2ème partie, les mélanges binaires initiaux sont (soluté + solvant), et on ajoute le troisième élément (diluant) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble. La conversion des compositions obtenue en poids (masses) à des fractions massiques est déterminée par la relation suivante :

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

W_i : la fraction massique du constituant (**i**) (Alcool, Solvant, Eau).

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

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

II.3.2. Construction des droites d'équilibres (Tie-line) pour les systèmes ternaires

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (diluant + soluté + solvant) de masse égale 10g mais avec des concentrations différentes.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 2 heures afin de permettre un contact intime entre les phases L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules décanter de 100 ml pour une durée de 24 heures.

Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation puis pesées.

Des échantillons des deux phases sont pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant un réfractomètre.

Les compositions de chaque constituant ont été déterminées par extrapolation à partir des courbes d'étalonnage, qui sont montrées par les figures suivantes :

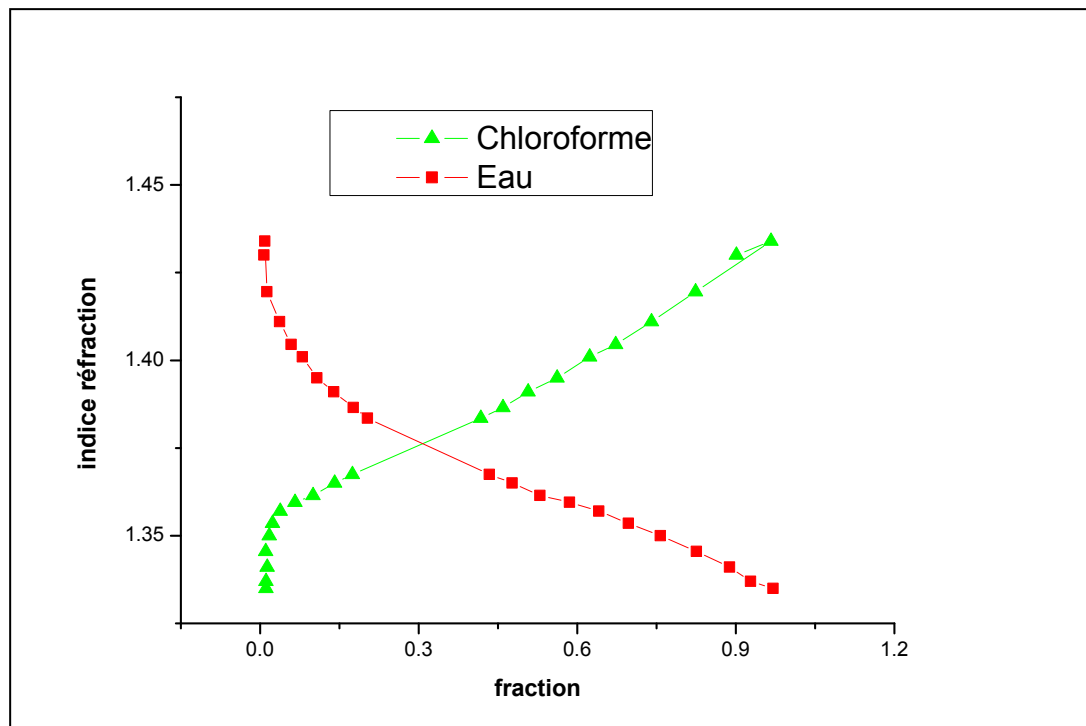


Figure (II.1) : La courbe d'étalonnage du système (eau +éthanol+ chloroforme)

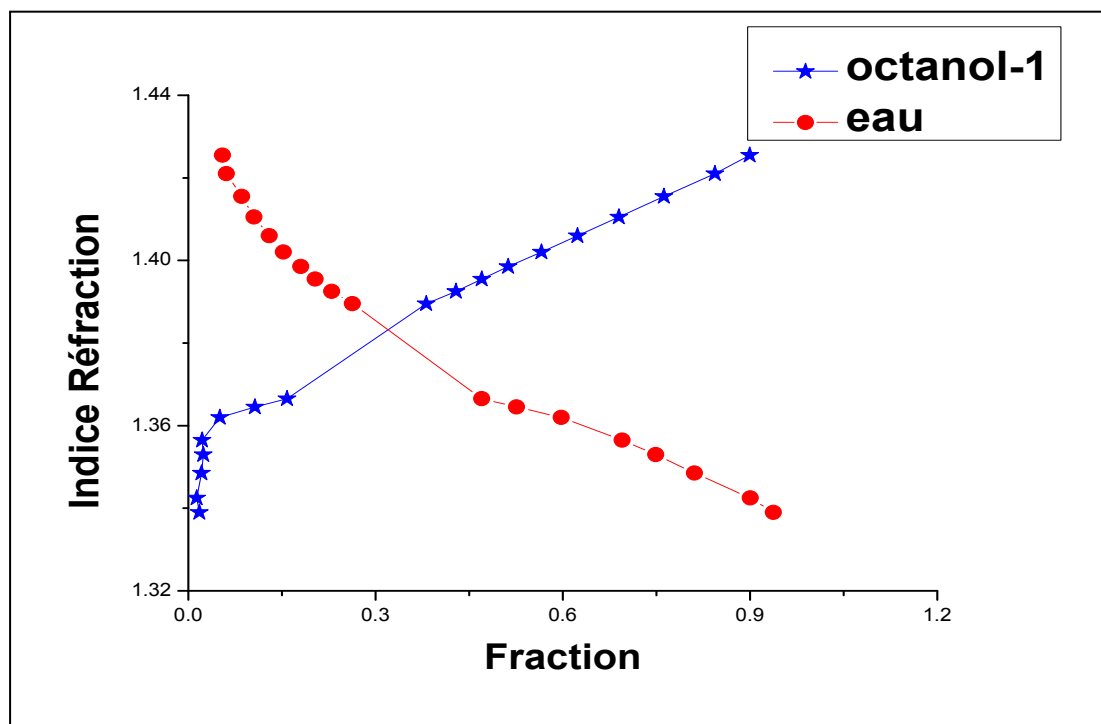


Figure (II.2) : La courbe d'étalonnage du système (eau +éthanol+ 1-octanol)

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, on a résumé les résultats obtenus pour les systèmes ternaires (eau+éthanol+ chloroforme), (eau+ éthanol + 1-Octanol) à température constante $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ et à la pression atmosphérique.

III.1. Les systèmes ternaires

Les données la courbe de bimodal, d'équilibre (tie-line) , pour les systèmes étudiés sont résumées dans les tableaux et représentées par les figures suivantes :

Tableau (III.1) : Données expérimentales sur la courbe de solubilité pour (l'eau + éthanol + chloroforme) à 20°C et pression atmosphérique

a-)eau +éthanol+ chloroforme

W_{eau}	W_{éthanol}	W_{chloroforme}	nD
0.9704	0.0183	0.0113	1.335
0.9278	0.0611	0.0111	1.337
0.8883	0.0985	0.0132	1.341
0.8257	0.1635	0.0108	1.3455
0.757	0.2259	0.0171	1.35
0.6968	0.2795	0.0237	1.3535
0.641	0.3211	0.0379	1.357
0.5854	0.3488	0.0658	1.3595
0.5293	0.3703	0.1004	1.3615
0.4769	0.3818	0.1413	1.365
0.4335	0.3918	0.1747	1.3675
0.2034	0.3793	0.4173	1.3835
0.1761	0.3646	0.4593	1.3865
0.1394	0.3533	0.5073	1.391
0.1074	0.3308	0.5618	1.395
0.0803	0.2961	0.6236	1.401
0.0589	0.2683	0.6728	1.4045
0.0372	0.2222	0.7406	1.411
0.0129	0.163	0.8241	1.4195
0.0073	0.0914	0.9013	1.43
0.0087	0.0245	0.9668	1.434

Tableau(III.2) : Données expérimentales sur la courbe de solubilité pour (eau + éthanol + 1-Octanol) à 20°C et pression atmosphérique.

b-)eau +éthanol+ 1-octanol

W_{eau}	W_{éthanol}	W_{1-Octanol}	nD
0.937	0.045	0.018	1.339
0.901	0.086	0.013	1.343
0.811	0.168	0.021	1.349
0.749	0.227	0.024	1.353
0.695	0.283	0.022	1.357
0.597	0.352	0.051	1.362
0.526	0.367	0.107	1.365
0.470	0.372	0.158	1.367
0.263	0.356	0.381	1.390
0.230	0.341	0.429	1.393
0.203	0.327	0.470	1.396
0.180	0.307	0.512	1.399
0.153	0.282	0.566	1.402
0.130	0.247	0.623	1.406
0.105	0.205	0.690	1.411
0.086	0.152	0.762	1.416
0.061	0.095	0.844	1.421
0.055	0.046	0.900	1.426

Tableau (III.3) : Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau+éthanol+chloroforme) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
W eau	W éthanol	W chloroforme	W eau	W éthanol	W chloroforme
0,8678	0,1049	0,0273	0,01	0,048	0,942
0,7708	0,2093	0,0199	0,0126	0,11	0,8774
0,7116	0,2548	0,0336	0,0135	0,1282	0,8583
0,6631	0,305	0,0319	0,0199	0,1803	0,7998
0,6407	0,3224	0,0369	0,0275	0,1956	0,7769
0,5697	0,3521	0,0782	0,0396	0,2208	0,7396
0,4509	0,3828	0,1663	0,0766	0,275	0,6484

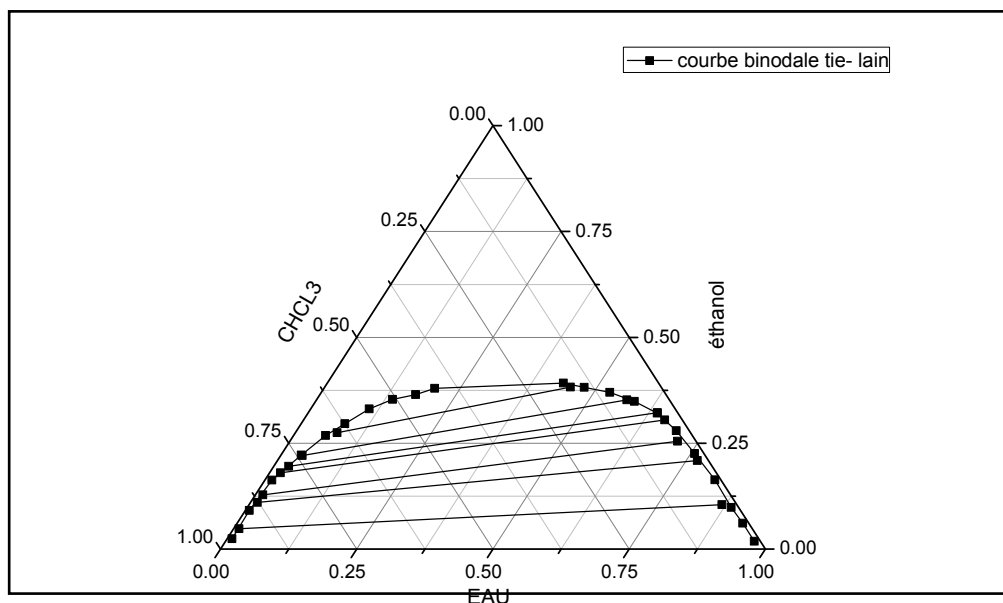


Figure (III.1) : Diagramme d'équilibre du système ternaire (eau +éthanol+ chloroforme) représente la courbe binodale et tie- line.

b) eau+ éthanol +1- Octanol

Tableau (III.4) : Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau+ éthanol + Octanol-1) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
W_{eau}	$W_{\text{éthanol}}$	$W_{\text{Octanol-1}}$	W_{eau}	$W_{\text{éthanol}}$	$W_{\text{Octanol-1}}$
0.829	0.162	0.009	0.067	0.159	0.773
0.765	0.224	0.011	0.102	0.184	0.715
0.743	0.242	0.015	0.117	0.221	0.662
0.722	0.260	0.018	0.134	0.250	0.616
0.652	0.316	0.032	0.180	0.307	0.512

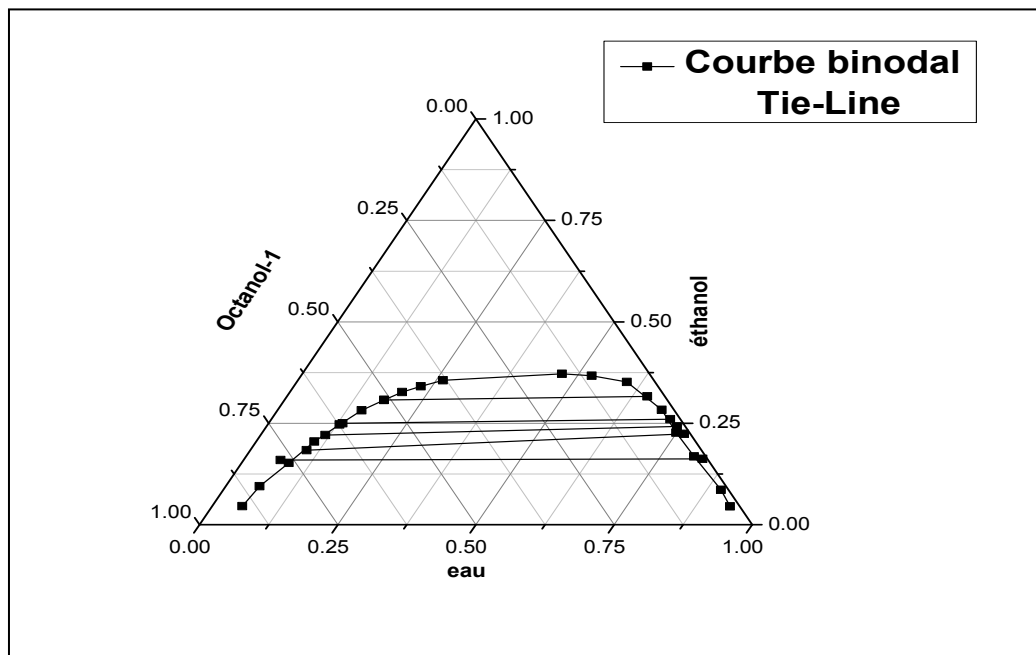


Figure (III.2) : Diagramme d'équilibre du système ternaire (eau+ éthanol + 1-Octanol) représente la courbe binodale et tie-line.

III.1.1. Comparaison entre les systèmes ternaires pour les deux solvants

Dans ces deux systèmes ternaires, l'eau est la plus soluble dans le soluté éthanol que -1 Octanol. La zone de miscibilité augmente pour le système qui contient éthanol que le système qui utilise chloroforme et 1-Octanol comme solvant pour le soluté éthanol.

III.1.2. Paramètres de suivi

Pour montrer la sélectivité, l'efficacité et la force des solvants (chloroforme et 1-Octanol) de distribution (D_i) pour éthanol et pour l'eau, ainsi que le facteur de séparation (β^*).

Le coefficient de distribution est calculé par la formule suivante :

$$D_i = y_B / x_B$$

Avec (i) : éthanol ou l'eau

Le facteur de séparation est exprimé comme suit :

$$\beta^* = D_2 / D_1$$

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

Tableau (III.5) : les coefficients de distributions (D_{eau}) et le facteur de séparation (β^*) pour chaque système.

eau +éthanol+ chloroforme		eau +éthanol+1-Octanol	
D_{eau}	β^*	D_{eau}	β^*
0.01152	0.02518	0.08082	0.08235
0.01635	0.03111	0.13333	0.16232
0.01897	0.03770	0.15747	0.17243
0.03001	0.05077	0.18560	0.19302
0.04292	0.07074	0.27607	0.28417
0.06951	0.11085	/	/
0.16988	0.23647	/	/

III.1.3. La sélectivité :

Pour justifier utiliser chloroforme ou 1-Octanol dans notre étude comme un solvant, on définit la sélectivité (S) est une indication de la capacité du solvant pour séparer un soluté.

La détermination de la sélectivité permet de connaître le solvant le plus efficace dans l'étude de l'extraction liquide-liquide par solvant, la sélectivité est calculée pour les deux systèmes par la relation suivante :

$$S = \frac{W_{Alcool}^E / (W_{Alcool}^E + W_{eau}^E)}{W_{Alcool}^R / (W_{Alcool}^R + W_{eau}^R)}$$

Tableau (III.6) : Les valeurs de sélectivité obtenues pour les deux systèmes (eau+éthanol+chloroforme), (eau+éthanol+1-Octanol) étudiés sont résumées dans le tableau ci-dessous.

La sélectivité (S) des deux systèmes	
Séthanol chloroforme	S éthanol octanol-1
7.6739	4.3038
4.2015	2.8405
3.4314	2.6613
2.8586	2.4589
2.6191	1.9311
2.2199	/

III.1.4. Fiabilité des données expérimentales :

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

III.1.4.1. Corrélation d'Othmer-Tobias :

$$\ln \left(\frac{(1 - W_{Solvant}^E)}{W_{Solvant}^E} \right) = A \ln \left(\frac{W_{Alcool}^R}{W_{eau}^R} \right) + B$$

III.1.4.2. Corrélation de Hand :

$$\ln \left(\frac{W_{Alcool}^E}{W_{Solvant}^E} \right) = A \ln \left(\frac{W_{Alcool}^R}{W_{eau}^R} \right) + B$$

Les figures (III.3 Et III.4) : représentent les courbes de corrélation d'Othmer-Tobias et Hand respectivement :

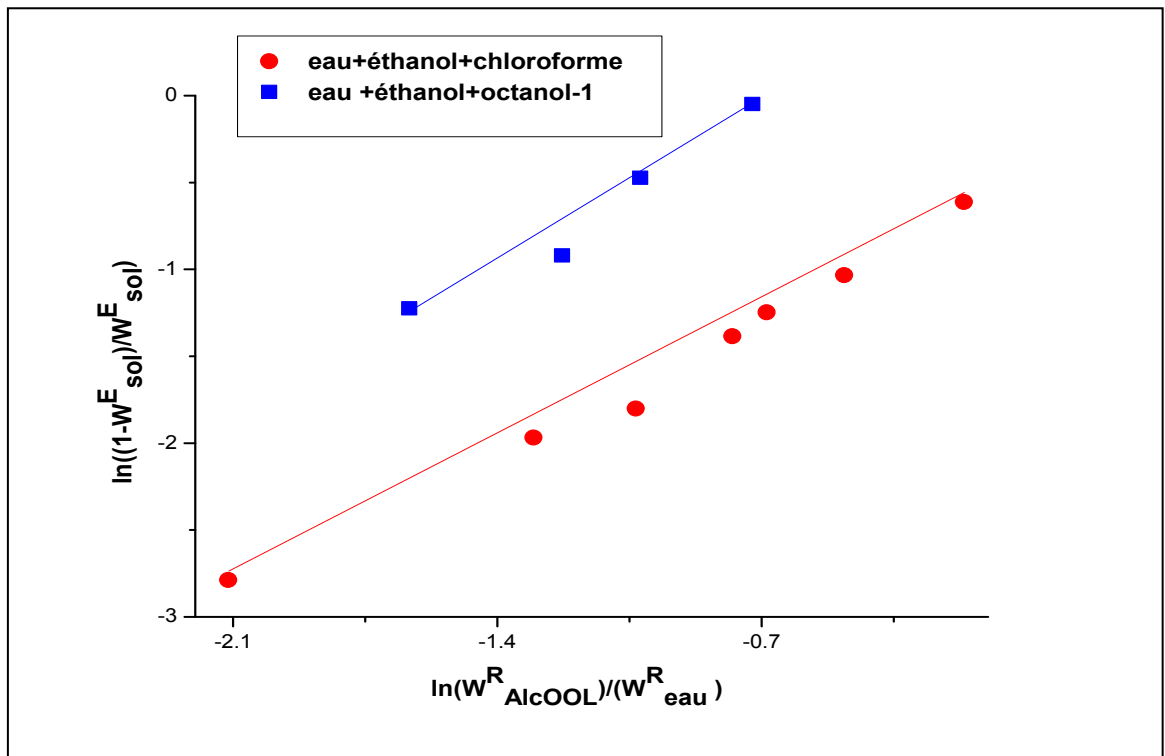


Figure (III.3) : Diagramme d'Othmer-Tobias pour les systèmes ternaires (eau+éthanol+chloroforme)et (eau+éthanol+1-Octanol)

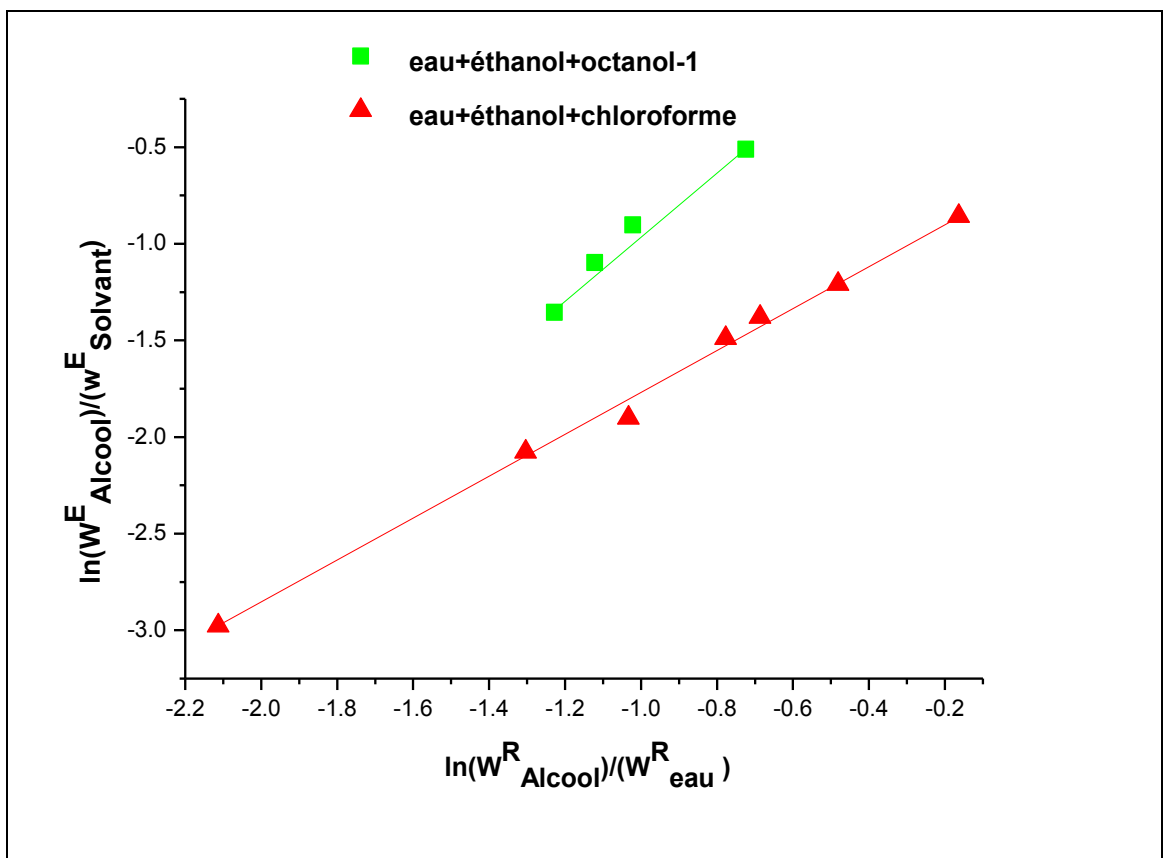


Figure (III.4) : Diagramme de hand pour les systèmes ternaires eau+éthanol+chloroforme) et (eau+éthanol+1-Octanol)

Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de moindre carré tableau(III.7).Un facteur de corrélation (R2) près de 1 un suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Tableau (III.7) : Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système

Système	Othmer-Tobias	Hand
eau +éthanol+ chloroforme	A=0,68359 B=0,93329 R ² =0,98	A=-0,67466 B=1,09396 R ² =0,99
eau+ éthanol + 1-Octanol	A=2.2912 B=1.4731 R ² =0.97	A=0.2902 B=1.2033 R ² =0.91

Le modèle de corrélation et l'évaluation des paramètres

Pour présenter les données LLE par modèle thermodynamique, les données expérimentales de la ligne de raccordement pour chaque système ternaire ont été corrélées en utilisant le modèle NRTL à T = 293.15 K. Dans cette étude, la valeur du paramètre non aléatoire du modèle NRTL, la fonction objective peut être défini comme dans

$$\min F = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^n w_{ik}^j \left(x_{ik}^{cal}(j) - x_{ik}^{exp}(j) \right)^2$$

Tous les résultats corrélés à une bonne harmonie avec les données expérimentales de (eau + éthanol + chloroforme ou 1-octanol)

Les valeurs RMSD pour NRTL qui sont inférieures à 2.01% et présentées dans les tableaux. (III.8)et défini comme dans

$$RMSD = [-F/2mn]^{0.5}$$

m "et" n "are le nombre total de lignes de raccordement et de composants, respectivement.

Tableau (III.8) : les Valeurs des paramètres d'interaction binaire NRTL pour le système ternaire (eau + éthanol + chloroforme), (eau+éthanol+octanol-1)

Eau+éthanol+chloroforme			
NRTL paramètre			RMSD
i-j	A ij	Aji	2,01 %
1-2	2249,6	-381,8	
1-3	1888,5	1248,3	
2-3	-45,6	1745	

Eau+éthanol+1-Octanol			
NRTL paramètre			RMSD
i-j	Aij	Aji	1.22%
1-2	3125.6	194.6	
1-3	2126.6	461.0	
2-3	-0073.6	1711.6	

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + éthanol+ chloroforme), (eau+ éthanol + Octanol-1) à température constante $20\pm^{\circ}\text{C}$.

Ces systèmes ternaires montrent, les capacités d'extraction pour obtenir le solvant le plus approprié en ce qui concerne les coefficients de distribution et les facteurs de séparation montrent que le chloroforme était le meilleur dans toute cette étude avec un facteur de séparation plus élevé.

Les corrélations Othmer-Tobias et Hand ont été utilisées pour déterminer la fiabilité des données expérimentales. En outre, le modèle NRTL a été utilisé pour corréler les résultats expérimentaux, et montre une bonne harmonie avec les données expérimentales comme indiqué précédemment, avec des valeurs RMSD qui sont inférieures à 2,01%.

Finalement, en comparant les deux systèmes ternaires, nous avons conclu que le système ternaire (eau + éthanol + chloroforme) avait un facteur de séparation élevé et une très faible solubilité dans l'eau. Cela signifie que l'extraction de l'éthanol par le chloroforme est plus appropriée.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1]G.COTE, « Extraction liquide-liquide Techniques de l'Ingénieur »,J 2760v2, (2017)
- [2]N.Outili, « Etude Expérimentale Et Modélisations D'une Colonne D'extraction A Garnissage », (2008), page 6
- [3]E.Mamers, « Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants », (2011), page 20
- [4]R.Rhode, « Extraction liquide-liquide », (1998), page 3-4
- [5]N.Messikh, « Application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'extraction liquide -liquide du phénol », (2008), page 31-27
- [6](G. M). Ritcey, (A.W). Ashbook, « Solvent Extraction- Principals Applications to Process Metallurgy », (1984), page 19-97
- [7](Y. Marcus, (A.S). Kertes, « Ion Exchange and Solvent Extraction of Metals Complexes », Willey Inter Science, New York (1969).
- [8]A.Emuri, S. Grassin Delyle, J.Claud Alvarez, « Société Française de Toxicologie Analytique », (2010). www.ata-journal.org. page 54
- [9]L.Mezerguene, « Etude expérimental de l'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire (Eau-Acide carboxylique-Solvant) », (2015), page 8-9
- [10]K.Emilian, « Aide-mémoire, Génie chimique, 3^e édition, DUNOD, Paris », (2009), page 202
- [11](J.H).Perry, « Chemical engineering Handbook », (Mc).Graw-Hill, « book co New York », (1963)
- [12](J.R).Elliott, (C.T).Lira, « Introductory chemical Engineering Thermodynamic », Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., (1999).
- [13]J.Vidal, « Thermodynamique Méthodes Appliquées au raffinage et au génie chimique », Tome 2, Ed. Technique, Paris, (1974). Page 851.
- [14]A. Bouraqadi Idrissi, « Extraction par Solvant : Etude et modélisation du système Tributylphosphate – Acide Monocarboxyliques », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006). Page 45

- [15]J. Fourier-Grenoble, «Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés», Thèse de Doctorat de l'université France, (1993).
- [16]M.Ghiaba, « Extraction synergique du nickel(II) par l'acide caprique en peesence de 1-octanol », (2014), page11.
- [17]Sa.El habiri « L'extraction liquide -liquide de Samarium (III) par le D2, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP du Cuivre(II) par le D2EHPA », (2014), page (10, 15).
- [18]O.Bacha,« Etude Expérimental des systèmes ternaire et modélisation des équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaire ». (2016) page 40-59
- [19]J. Schuvartzentruber,« Equilibre liquide-liquide de mélanges ternaires Editeur, EMAC. Couverture géographique », France, (2010).
- [20]N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot, E. Pasquier « Base de données fiches toxicologiques n°48 PDFwww.inrs. Fr/fichetox Éthanol », (2011) page 1-2
- [21] https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4157940.htm, 25-05-2018.
- [22]<https://www.alfa.com/en/catalog/A15977/Alfa Aesar>.25-05-2018.

Résumé

Les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires {Eau + éthanol +chloroforme}, {Eau + éthanol + 1-Octanol}, ont été déterminées expérimentalement à la température de 20°C et à la pression atmosphérique. La fiabilité des données thermodynamiques ont été vérifiées à l'aide des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. Les résultats expérimentaux des conodales ont été corrélées à l'aide du modèle thermodynamique NRTL. Les résultats obtenus en comparant les solvants (chloroforme, 1-Octanol) montrent que les facteurs des séparations du système {Eau + éthanol + chloroforme} est supérieur à celui des autres systèmes {Eau + éthanol + 1-Octanol}. donne un facteur de séparation plus élevé que tous les systèmes ternaires {Eau + éthanol + chloroforme}, {Eau + éthanol +1-Octanol}.

Mots-clés : Equilibre liquide-liquide, modèle NRTL, corrélations d'Othmer-Tobias et Hand.

Abstract

The liquid-liquid equilibrium data for the ternary systems {water + ethanol +chloroform}, {water + ethanol + 1-Octanol}, was examined experimentally at 20°C and atmospheric pressure. The thermodynamic data consistency was checked using the correlations of Othmer-Tobias and Hand. The experimental tie-line data was correlated using the thermodynamic model NRTL.

Accordingly, comparison of the extractive capacity of the solvent as regards the distribution coefficients and separation factors showed that the system {water +ethanol + chloroform} had a separation factor above for systems {water + ethanol +1-Octanol }. Had a highest separation factor than all the ternary systems {water + ethanol + chloroform}, {water + ethanol +1-Octanol}.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium (LLE), NRTL model, Othmer-Tobias and Hand plots.

ملخص:

أجرينا قياسات تجريبية للتوازن (سائل-سائل) للنظامين "الماء +الايثانول+كلوروفورم" و"الماء +الايثانول+اوكتانول" في درجة حرارة 20 درجة مئوية وتحت ضغط جوي. لمعرفة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طريقة اوتمار-توبياس وطريقة هاند لإثبات صحة هذه النتائج. لقد استعملت النتائج التجريبية للحصول على عناصر التداخل للنموذج الترموديناميكي NRTL. ولقد ظهرت المقارنة ما بين السعة الاستخلاصية لكل مذيب على حدى ثم المذيبات الممتزجة فيما يتعلق معاملات التوزيع وعامل الفصل ان النظام "الماء +الايثانول +الكلوروفورم" الاحسن بالنسبة لنظام "الماء+الايثانول+اوكتانول"

الكلمات الدالة: توازن(سائل - لسائل), النظام الثلاثي, طريقة اوتمار-توبياس, النموذج الترموديناميكي NRTL.