

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**

**Pour obtenir le Diplôme de Master**

**Académique Domaine : Sciences et Techniques**

**Filière : Génie des Procédés**

**Spécialité : raffinage et technologie des hydrocarbures**

**Présenté Par :**

Necir Zineb

Baba arbi Rahima

**Thème**

## **Etude expérimental d'équilibre liquide- liquide d'un système chimique**

**Soutenu publiquement le : 26 /06/2018**

**Devant le jury composé de:**

<b>Encadreur</b>	<b>Bacha Oussama</b>	<b>M.C.B.</b>	<b>U.K.M.O.</b>
<b>Président</b>	<b>Zerrouki Djamel</b>	<b>Pr</b>	<b>U.K.M.O</b>
<b>Examineur</b>	<b>Goudjil Med Bilal</b>	<b>M.C.B.</b>	<b>U.K.M.O</b>

**Année Universitaire : 2018/2019**

# **Remerciements**

*Avant tout, nous doit remercier dieu de tout la puissant qui nous donnons la force pour achever cette travail.*

*La grande merci à notre encadreur Monsieur. **Dr. BACHA Oussama** enseignant à l'université de Ouargla département de chimie industrielle, pour son suivi sérieux ,ses encouragements et ces conseils fructueux, sa disponibilité et surtout de nous avant toujours accordé son estimé et sa confiance.*

*Nous tenons exprimer mes profondes gratitudees à Monsieur **Pr. Zerrouki Djamel** pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette mémoire. Ainsi que Monsieur. **Dr. GOUDJIL Med Bilal** qui à bien accepter de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.*

*Mercie à tous les enseignants du département de génie de procédé et un très grande merci pour Monsieur **Pr .LADJEL Segni** et **Dr .Hadj Saïd Abdelkader**.*

*Enfin, nous espérons que ce travail soit la bonne expression de nous gratitude.*

**Mercie à tous.**

# DEDICACES

*Je dédie ce présent mémoire*

*A mes chers parents qui ont toujours veillés sur moi,*

*A mes sœurs et frères*

*A toute ma famille*

*&*

*A tous mes amis*

*A tous ceux qui me sont chers.*

# SOMMAIRE

## ***LISTE DE FIGURES***

## ***LISTE DES TABLEAUX***

<b><i>Introduction générale</i></b>	<b>1</b>
<b><i>Chapitre I : Aperçu sur l'extraction liquide-liquide</i></b>	
<b>I.1 Définition</b>	<b>2</b>
<b>I. 1.1 Extraction</b>	<b>2</b>
<b>I.1.2 Solvant</b>	<b>2</b>
<b>I.1.3 Extractant</b>	<b>2</b>
<b>I.1.4 Diluant</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Principe de l'extraction liquide-liquide</b>	<b>4</b>
<b>I.3 Paramètre de l'extraction</b>	<b>5</b>
<b>I.3.1 Expression du partage</b>	<b>5</b>
<b>I.3.2 Facteur de séparation(<math>\beta</math>)</b>	<b>6</b>
<b>I.4 Les types d'extraction liquide-liquide</b>	<b>6</b>
<b>I.4.1 Extraction par échange des cations</b>	<b>6</b>
<b>I.4.2 Extraction par chélation</b>	<b>6</b>
<b>I.4.3 Extraction par échangeur d'anion</b>	<b>6</b>
<b>I.4.4 Extraction par solvatation</b>	<b>7</b>
<b>I.5 Les diluants et leur rôle</b>	<b>7</b>
<b>I.6 L'équilibre liquide-liquide</b>	<b>8</b>
<b>I.7 Miscibilité de phases</b>	<b>8</b>
<b>I.8 Avantage et inconvénient de l'extraction liquide-liquide</b>	<b>8</b>
<b>I.8.1 Les avantages des extractions liquides- liquides</b>	<b>8</b>
<b>I.8.2 Les Inconvénients des extractions liquides-liquides</b>	<b>9</b>
<b>I.9 Propriétés</b>	<b>9</b>
<b>I.9.1 Propriétés de l'Extractant</b>	<b>9</b>
<b>I.9.2 Propriétés du Diluant</b>	<b>10</b>
<b>I.10 Problèmes avec les extractions liquides-liquides</b>	<b>11</b>
<b>I.11 Paramètres influençant l'extraction</b>	<b>11</b>
<b>I.12 Application industrielles</b>	<b>11</b>
<b>I.13 L'équation de NRTL</b>	<b>12</b>

# Sommaire

---

## *Chapitre II : Procédure expérimentale*

Introduction	13
<b>II.1</b> Produits chimiques utilisés	14
<b>II.2</b> Éthanol	14
<b>II.2.1</b> Propriétés physiques	14
<b>II.2.2</b> Propriétés chimiques	14
<b>II.2.3</b> Utilisations	15
<b>II.3</b> Dichlorométhane	15
<b>II.3.1</b> Propriétés physiques	15
<b>II.3.2</b> Propriétés chimiques	16
<b>II.3.3</b> Utilisations	16
<b>II.4</b> Diethyl éther	16
<b>II.4.1</b> Propriétés physiques	17
<b>II.4.2</b> Propriétés chimiques	17
<b>II.4.3</b> Utilisations	18
<b>II.5</b> Matériels	18
<b>II.6</b> Techniques expérimentales	18
<b>II.6.1</b> Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires	18
<b>II.6.2</b> Construction des droites d'équilibres (Tie-line) pour les systèmes ternaires	19

## *Chapitre III : Résultats et discussions*

<b>III.1</b> Les systèmes ternaires	21
<b>a-</b> Eau + éthanol+ DEE	22
<b>b-</b> Eau + éthanol+ DCM	22
<b>III.1.1</b> comparaison entre les systèmes ternaires pour les deux solvants	23
<b>III.1.2</b> Paramètres de suivi	23
<b>III.1.3</b> La sélectivité	24
<b>III.1.4</b> fiabilité des données expérimentales	25
<b>III.1.4.1</b> Corrélation d'Othmer-Tobias	25
<b>III.1.4.2</b> Corrélation de Hand	25

## Sommaire

---

*Conclusion générale*

28

*Références bibliographiques*

Liste de figure

*Chapitre I : Aperçu sur l'extraction liquide-liquide*

**Figure(I.1):** Présentation d'une extraction liquide-liquide. 4

**Figure(I.2) :** Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide. 4

*Chapitre II : Procédure expérimentale*

**Figure(II.1) :** La courbe d'étalonnage du système (eau+ éthanol+DEE). 19

**Figure(II.2) :** La courbe d'étalonnage du système (eau+ éthanol+DCM). 20

*Chapitre III : Résultats et discussions*

**Figure(III.1):** Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Ethanol +DEE) représente la courbe binodale et tie-line. 22

**Figure(III.2):** Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Ethanol + DCM) représente la courbe binodale et tie-line. 23

**Figure(III.3):** corrélation d'Othmer-Tobias. 25

**Figure (III.4) :** Corrélation de hand. 26

Liste des tableaux

*Chapitre II : Procédure expérimentale*

<b>Tableau(II.1)</b> : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.	<b>13</b>
<b>Tableau (II.2)</b> : Les essentielles caractéristiques physiques d'éthanol.	<b>14</b>
<b>Tableau (II.3)</b> : Les essentielles caractéristiques physiques dichlorométhane.	<b>15</b>
<b>Tableau (II.4)</b> : Les essentielles caractéristiques physiques diéthyl éther.	<b>17</b>

*Chapitre III : Résultats et discussions*

<b>Tableau(III.1)</b> : Donnée expérimentale de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau + éthanol+DEE), (eau + éthanol+DCM).	<b>21</b>
<b>Tableau(III.2)</b> : Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + Ethanol + DEE) en fraction massique.	<b>22</b>
<b>Tableau(III.3)</b> : Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + Ethanol + DCM) en fraction massique.	<b>22</b>
<b>Tableau(III.4)</b> : les coefficients des distributions ( $D_{\text{éthanol}}$ , $D_{\text{eau}}$ ) et le facteur de séparation ( $\beta^*$ ) pour chaque système.	<b>24</b>
<b>Tableau(III.5)</b> : Les valeurs de sélectivité obtenues pour les deux systèmes étudiés sont résumées dans le tableau ci-dessous.	<b>24</b>
<b>Tableau(III.6)</b> : Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système.	<b>26</b>
<b>Tableau(III.7)</b> : Les valeurs de paramètre d'interaction binaire NRTL pour le système ternaire (eau+éthanol+DEE), (eau+éthanol+DCM).	<b>27</b>



**NOMENCLATURE**

DCM	Dichlorométhane
DEE	Diéthyl éther
A	NRTL Paramètre D'interaction Binaire
$a_1, b_1$	Constantes de l'équation d'Othmer-Tobias
$a_2, b_2$	Constantes de l'équation de Hand
w	Fraction Massique
x	Fraction Molaire
nD	Indice De Réfraction
D1	Coefficient De Distribution De L'eau
D2	Coefficient De Distribution De L'éthanol
$\beta$	Facteur De Séparation
i, j	Composants
NRTL	Non-Random, Two-Liquid
RMSE	Root Mean Square Error
LLE	Equilibre Liquide-Liquide

# Introduction Générale

## Introduction générale

L'étude de l'équilibre entre les phases liquides est une grande importance dans le domaine du génie des procédés. En effet, le calcul ou dimensionnement d'un équipement de séparation (extraction, distillation, absorption...), dépend en grande partie sur les données expérimentales d'équilibre entre les phases [1, 3]. La bonne représentation des résultats expérimentaux avec ce modèle thermodynamique a permis de l'utiliser dans le calcul des colonnes de distillation ou d'extraction, celles-ci étant considérées comme un assemblage d'étages théoriques.

Les procédés d'extraction par solvant sont basés sur la différence de solubilité des composés présents dans un mélange et dans un solvant est, donc ce procédé un meilleur choix pour séparer les composés organique tels que les aromes, les alcools, les acides ...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 [4,5].

L'objectif de cette mémoire, est de déterminé les données de l'équilibre liquide- liquide du système ternaire :( eau+ éthanol+DEE), (eau+éthanol+DCM).

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+DEE), (eau+éthanol+DCM).

Dernier chapitre présente les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire :( eau+ éthanol+DEE), (eau+éthanol+DCM), ainsi que leur discussion.

Finalement le travail est terminé par une conclusion générale.

***CHAPITRE I :***  
***L'EQUILIBRE***  
***LIQUIDE-LIQUIDE***

## I.1 Définition

### I.1.1 Extraction

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques.

Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou plusieurs espèces métalliques dites « soluté » entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend:

1- Une solution aqueuse de cations métalliques qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libre, de composés chargés ou de complexes neutres.

2- Une phase organique constituée par un extractant ou un extractant dissous dans un diluant. Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées:

- Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
- La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait ».

### I.1.2 Solvant

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

### I.1.3 Extractant

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

Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est [7,8] :

- Relativement pas cher.
- Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse.
- Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse.
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu.
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal.

- Sa purification est facile après l'extraction.
- Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Ce produit inflammable, non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un hydrocarbure de haute inertie chimique. Ses propriétés physiques sont favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation.

#### **I.1.4 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.

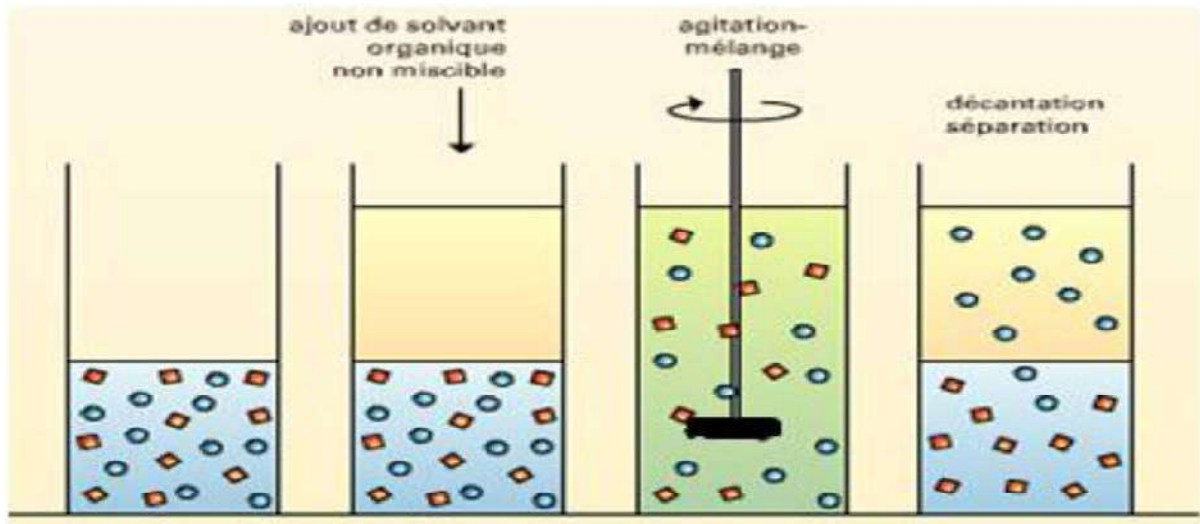
### **I.2 Principe de l'extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs ». La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation (Figure (I.1)).

Le passage du soluté dans le solvant organique 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 concentrations 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.

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres: température, concentration, pH, oxydoréduction, divers solvants; ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé [9].

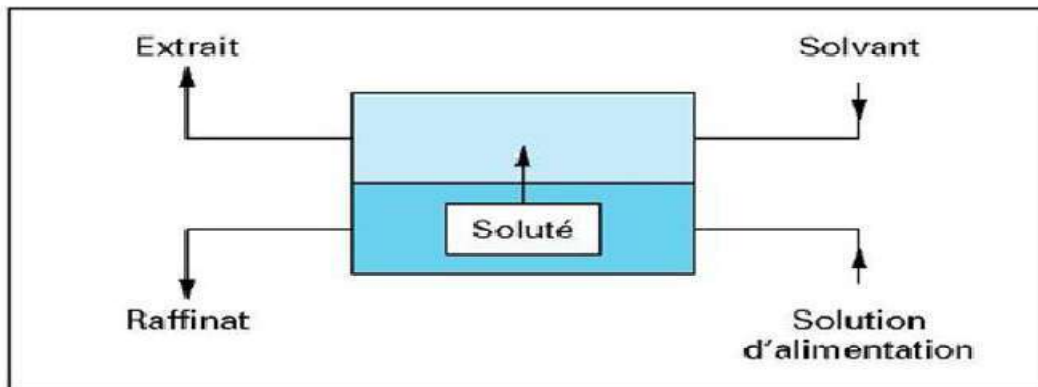


**Figure(I.1):** Présentation d'une extraction liquide-liquide.

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées:

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 aqueuse (Solution d'alimentation) au solvant organique (Figure(I.2)).

2- 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 oeuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc.



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

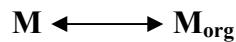
L'ensemble de ces opérations consiste en un étage d'extraction. Généralement, les opérations précédentes sont complétées par une troisième opération (réextraction ou dés extraction) qui consiste à effectuer une régénération du solvant et de l'extractant afin de les recycler.

### I.3 Paramètre de l'extraction

#### I.3.1 Expression du partage

Généralement, une solution peut contenir plusieurs soluté .la présence de chacun d'entrée peut influencer sur extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M.

Nous supposons dans un premier temps, un partage par une simple différence de solubilité entre deux solvants selon :



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par constante de distribution de l'espèce M entre deux phases :

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{a}_{\text{M org}}}{\mathbf{a}_{\text{M}}}$$

On définit les activités dans l'échelle des molarités .l'expression de l'activité de M devient alors :

$$\mathbf{A}_{\text{Saq}} = \frac{\mathbf{C}_{\text{Saq}} * \mathbf{Y}_{\text{Saq}}}{\mathbf{C}_0}$$

Avec :

$\mathbf{Y}_{\text{saq}}$  : Coefficient d'activité de M.

$\mathbf{C}_{\text{saq}}$  : concentration molaire de l'espèce M.

$\mathbf{C}_0$  : concentration de référence, qui par convention est égale à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$

L'expression (4) devient alors :

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{C}_{\text{Sorg}} * \mathbf{Y}_{\text{Sorg}}}{\mathbf{C}_{\text{Saq}} * \mathbf{Y}_{\text{Saq}}}$$

Le coefficient de distribution D également appelé coefficient de partage est défini par la relation suivant :

$$\mathbf{D} = \frac{\mathbf{C}_{\text{Sorg}}}{\mathbf{C}_{\text{saq}}}$$

Si D est mesuré dans les conditions d'équilibre, K peut alors s'écrire :

$$\mathbf{K} = \mathbf{D} \left( \frac{\mathbf{Y}_{\text{Sorg}}}{\mathbf{Y}_{\text{Saq}}} \right)$$

Dans le cas des solutions diluées, le facteur d'activité tend vers 1d ou :

$$\mathbf{1} \approx \frac{\mathbf{Y}_{\text{sorg}}}{\mathbf{Y}_{\text{saq}}}$$



Alors d'activité est égale à la concentration d ou :

$$K=D$$

Cette relation qui relie une constante thermodynamique K à un coefficient analytique d n'est valable que si le système ne contient qu'un seul soluté [10].

### I.3.2 Facteur de séparation( $\alpha$ )

Lors de l'extraction de deux solutés S1 et S2, le facteur de séparation  $\alpha_{s1/s2}$  est défini

$$\text{par : } \beta^* = \frac{D_1}{D_2}$$

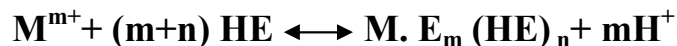
ce facteur traduit le comportement du système à séparer les deux solutés. la sélectivité est importante lorsque le facteur de séparation est très différent de 1 [11].

## I.4 Les types d'extractions liquides-liquides

Dans un processus d'extraction le transfert d'un soluté ionique d'une phase à l'autre effectue par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le soluté et l'extractant. Selon la nature chimique des extractions et de la réaction chimique, il existe quatre types d'extraction :

### I.4.1 Extraction par échange des cations

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:

$$\text{Log } D = \log k + (m+n) \log HE + m \text{ pH}_e$$

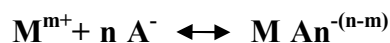
ou K est la constante d'équilibre de la réaction d'extraction [12].

### I.4.2 Extraction par chélation

Dans ce cas, l'extractant possède simultanément une fonction acide faible (-OH ou-SH) et un groupement donneur de doublet électronique (atome d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordier avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique. Par exemple, Lors de l'extraction du cuivre par l'acétylacétone [11].

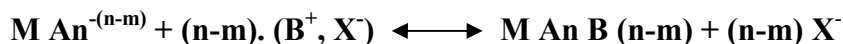
### I.4.3 Extraction par échange d'anions

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



Avec:  $n > m$

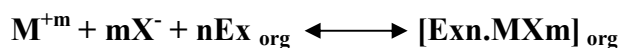
Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit:



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [13].

#### I.4.4 Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvatant 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 stoechiométrique 'n' peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction [14].

#### I.5 Les diluants et leur rôle

L'extractant est dissous ou dilué dans un hydrocarbure de haute inertie chimique, peu inflammable et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions, Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de l'extractant à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions.

Permis les caractéristiques généralement souhaitables d'un diluant, on peut citer :

- Un bon pouvoir solvant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits.
- Une densité éloignée de celle de la phase aqueuse.
- Une faible viscosité.
- Une tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation.
- Une faible volatilité.
- Un point éclair élevé.

- Les diluants les plus employés sont en outre les hydrocarbures aliphatiques, aromatique et les solvants chlorés [15].

## I.6 L'équilibre liquide-liquide

L'équilibre liquide-liquide est obtenu par mélange vigoureux de deux phases liquide, suivi de leur décantation puis de leur séparation afin de déterminer leurs compositions respectives. Comme pour la distillation, des données faibles concernant d'extraction.

L'équilibre liquide-liquide sont sélectifs dans un mélange ternaire que se sépare en deux phases liquide, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaire que nous venons d'évoquer et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité, qu'illustrent déjà les valeur des coefficients d'activité à dilution infinie dans le solvant polaire [16].

## I.7 Miscibilité de phase

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[17].

## I.8 Avantage et inconvénient de l'extraction liquide-liquide

### I.8.1 Les avantages des extractions liquides- liquides

- **Grande capacité** de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple : séparation paraffiniques/aromatique dans l'industrie pétrolière.
- **Sélectivité**, en particulier quand d'autre 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 aqueuse ; 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 [18].

### **I.8.2 Les Inconvénients des extractions liquides-liquides**

- Nécessite de grands volumes de solvants
- Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau
- Difficile à automatiser [19].

## **I.9 Propriétés**

### **I.9.1 Propriétés de l'Extractant**

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 des 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, seuls les extractants peu volatils 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 [20].

### I.9.2 Propriétés du Diluant

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  $120 \text{ Kg m}^{-3}$ .
- ✓ Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à  $10 \text{ N m}^{-1}$ .

- ✓ 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 [21].

### I.10 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 [22].

### I.11 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 [23].

### I.12 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 [24].

### I.13 L'équation de 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.

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 [22].

***CHAPITRE II***  
***PROCEDURE***  
***EXPERIMENTALE***



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+ Dichlorométhane), (eau+ éthanol +Déthyle éther) 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

Le tableau ci-dessous rassemble certaines caractéristiques et propriétés physiques des produits chimiques purs utilisés.

**Tableau(II.1) :** Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.

Produits chimiques	Pureté	Provenance	Densité (20 /4) $\text{g/cm}^3$	Indice de réfraction à $20^\circ\text{C}$
Eau distillée	/	Externe	1	1,3335
Ethanol	99,9%	laboratoire	0,789	1.3635
Dichlorométhane	99,5%	laboratoire	1,325	1.4235
Diéthyle Ether	99,5%	laboratoire	0,71	1.3565

## II.2Éthanol

L'éthanol, ou alcool éthylique (ou plus simplement alcool), est un alcool de formule semi-développée  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ . C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives, sous la forme de boisson alcoolisée dont la consommation comporte des risques pour la santé. L'éthanol est aussi utilisé dans les thermomètres, comme solvant et comme carburant [23,26].

L'éthanol est un sous-produit du métabolisme des levures, est donc présent dans l'habitat de ces organismes. On peut aussi retrouver fréquemment de l'éthanol dans les fruits murs, et dans de nombreuses plantes du fait de l'anaérobiose [27]. L'éthanol a aussi

été détecté dans l'espace, recouvrant sous forme solide des grains de poussière dans les nuages interstellaires [26].

### II.2.1 Propriétés physiques

L'éthanol 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 [26, 28, 29].

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 [26, 30].

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.

**Tableau(II.2) :** Les essentielles caractéristiques physiques d'éthanol [25].

<b>Numéro CAS</b>	64-17-5
<b>Masse molaire</b>	46,07g/mol
<b>Point d'ébullition</b>	78 à 78,5 °C
<b>Température d'inflammation</b>	423 - 425 °C
<b>Pression de vapeur</b>	59 hPa à 20 °C
<b>Point de fusion</b>	-114,5°C
<b>Miscibilité</b>	miscible à l'eau

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 % [26, 31].

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 [26].

### II.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... [26,32].

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 [26,33].

### II.2.3 Utilisations

- ✓ 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 (éthyle-tert-butyle-éther)...
- ✓ Désinfectant, biocide.
- ✓ Composant de boissons alcoolisées [26].

## II.3 Dichlorométhane

Le dichlorométhane ou chlorure de méthylène (dénommé R30 dans la liste des gaz fluorés et frigorigènes), est un composé chimique se présentant à température ambiante comme un liquide incolore et volatil émettant une odeur douceâtre relativement forte pouvant mettre certaines personnes mal à l'aise. Son odeur est perceptible dès 200-300 ppm (dès 25 ppm ou seulement vers 600 ppm selon d'autres sources). Il est surtout utilisé comme solvant de composés organiques [34].

### II.3.1 Propriétés Physiques

Le dichlorométhane est un liquide incolore, très volatil, d'odeur étherée généralement détectable vers 200-300 ppm (dès 25 ppm ou seulement vers 600 ppm selon certaines sources). Il est peu soluble dans l'eau (13 à 20 g/l à 20°C), mais miscible avec la plupart des solvants organiques. En outre, le dichlorométhane dissout de nombreux produits tels que graisses, huiles, résines, etc. Ses principales caractéristiques physiques sont représentées dans le tableau (II.3) [35,36] :

**Tableau (II.3):** Les essentielles caractéristiques physiques dichlorométhane [37].

<b>Numéro CAS</b>	75-09-2
<b>Masse molaire</b>	84,93 g/mol
<b>Point d'ébullition</b>	39,8 °C
<b>Température d'inflammation</b>	556 à 662 °C
<b>Pression de vapeur</b>	19,6 kPa à 0 °C
<b>Miscibilité</b>	soluble dans l'eau, mais miscible avec la plupart des solvants organiques

### II.3.2 Propriétés chimiques

Le dichlorométhane est généralement stabilisé par addition de petites quantités de produits divers (moins de 1% de composés phénoliques, amines, amylène, cyclohexane, époxydes, etc.) Il existe des stabilisants spécifiques pour certaines utilisations du produit.

Convenablement stabilisé, le dichlorométhane ne s'oxyde que très lentement à froid. La présence d'eau et la lumière accélèrent le processus de dégradation [35].

Il se décompose à chaud, au contact de surfaces chaudes ou de flammes avec formation de chlorure d'hydrogène, phosgène, monoxyde et dioxyde de carbone. La température initiale de décomposition thermique est 120°C dans l'air sec. Par contact prolongé avec l'eau, le dichlorométhane ne s'hydrolyse que lentement à froid avec formation d'acide chlorhydrique. A 180°C, la réaction avec l'eau conduit à la formation d'acide formique. Acide chlorhydrique. Chlorométhane. méthanol et un peu de monoxyde de carbone [35,36].

Il réagit violemment avec les poudres métalliques (telles que aluminium, magnésium), Les métaux alcalins, les bases fortes et les oxydants puissants. à l'état sec, le dichlorométhane n'attaque pas les métaux usuels. Mais s'il n'est pas spécialement stabilisé à cet effet, le dichlorométhane réagit avec l'aluminium et autres métaux légers. Avec l'aluminium, la réaction peut être explosive dans certaines conditions, initiée par la présence d'autres solvants chlorés ou de solvants aromatiques, catalysée par le fer [36].

### II.3.3 Utilisations

- ✓ Solvant d'extraction et de processus dans l'industrie pharmaceutique, solvant d'extraction dans l'industrie agroalimentaire et les cosmétiques.
- ✓ Constituant de décapants de peintures et vernis.
- ✓ Agent de nettoyage et de dégraissage des métaux.
- ✓ Composant de colles et adhésifs.
- ✓ Formulation d'aérosols [38].

### II.4 Diethyl éther

L'éther déthylique, également appelé l'éther éther éthylique ou l'éthoxyéthane ou diéthyle éther ou oxyde de diéthyle ou tout simplement éther (à ne pas confondre avec la famille des éthers dont il fait partie), incolore et très inflammable avec un point d'ébullition bas et une odeur typique. Le diéthyle éther a pour formule  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ . Il est souvent utilisé comme solvant et a été un anesthésique général. Le diéthyle éther a un indice de cétane élevé Il est faiblement soluble dans l'eau [39].

### II.4.1 Propriétés Physiques

L'oxyde de diéthyle est un liquide incolore, de très faible viscosité, d'odeur pénétrante (sucrée piquante), laissant une sensation de froid intense (par évaporation), sur la peau. Il est modérément soluble dans l'eau (6.9..en poids à 20....)mais miscible à la plupart des solvants organique [40,41]. Ses principales caractéristiques physiques sont représentées dans le tableau(II.4):

**Tableau (II.4):** Les essentielles caractéristiques physiques diéthyl éther [42].

<b>Numéro CAS</b>	60-29-7
<b>Masse molaire</b>	74,12 g /mol
<b>Point d'ébullition</b>	34 °C
<b>Température d'inflammation</b>	170°C
<b>Pression de vapeur</b>	58 ,6kPa
<b>Miscibilité</b>	soluble dans l'eau mais miscible à la plupart des solvants organiques.

### II.4.2 Propriétés chimiques

Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxyde de diéthyle est un produit stable. Toutefois, sous l'action de la lumière et au contact de l'oxygène de l'air, il s'oxyde lentement en donnant naissance à des peroxydes, composés instable. Des explosion voilent peuvent alors se produire par concentration (évaporation ou distillation de l'oxyde de diéthyle) ou sous l'effet de la chaleur, d'un choc ou d'une friction [36,41].

La formation de peroxydes explosifs peut être empêchée par l'addition d'inhibiteurs tels que naphthols, 4-aminophénols..., dit-tert-butyl-p-crésol(BHT) à des concentrations de 0.0005à0.001%.

Le produit réagit, souvent brutalement, avec les composés soufrés, halogénés, inter-halogénés(BrF3) et les oxydants forts : oxygène, air liquide, acides nitrique et sulfurique, perchlorates, zone (qui donne naissance au peroxyde de diéthyle susceptible d'exploser sous l'action de la chaleur).....etc [41].

L'oxyde de diéthyle attaque les matières plastiques et le caoutchouc mais il ne corrode Par les métaux [41].

### II.4.3 Utilisations

- ✓ Fabrication des poudres sans fumée, du collodion.
- ✓ Solvant des graisses, huiles, gommes, nitrocellulose...
- ✓ Milieu réactionnel et agent d'extraction dans l'industrie chimique.
- ✓ Anesthésique pour animaux, antiseptique.
- ✓ Fluide de démarrage des moteurs diesel [41].

### II.5 Matériels

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

### II.6 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 courbe d'étalonnage pour déterminer les compositions des Tie-line.

#### II.6.1 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 (diluante + soluté) à l'aide d'une balance électrique, l'agitation des mélanges est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante. On titre par le solvant jusqu'à l'apparition d'un trouble (jusqu'au point où le mélange binaire commence de perdre son homogénéité et juste après ce point on remarque la présence des deux phases), et on note 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 2<sup>ème</sup> partie, les mélanges binaires initiaux sont (soluté + solvant), et on ajoute le troisième élément (diluante) 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 :

Avec :

$$W_i = m_i / m_t$$

$W_i$ : 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)

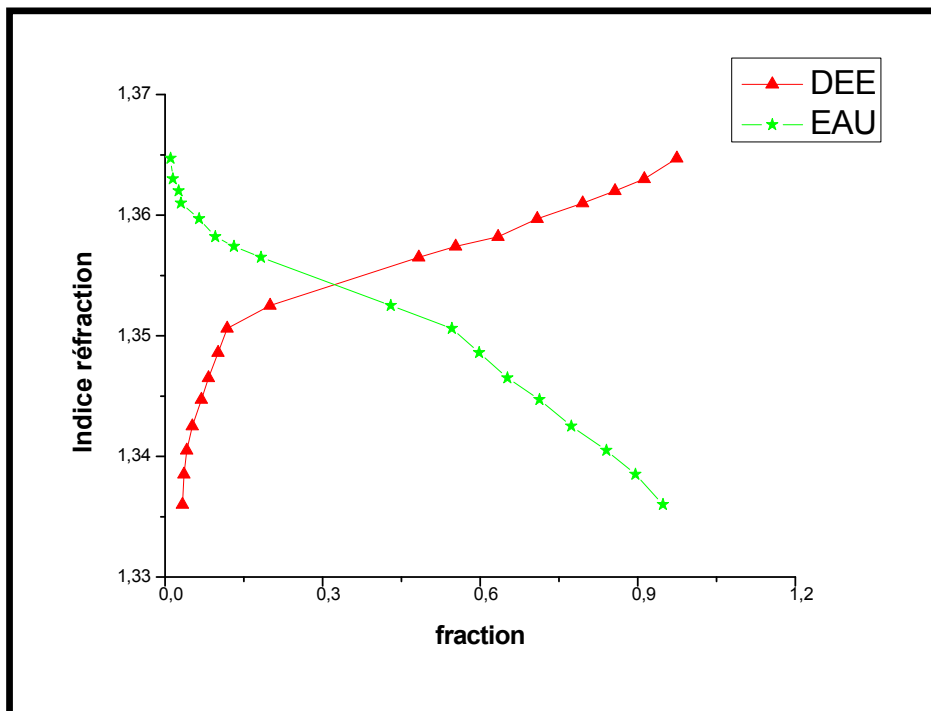
### II.3.2 Construction des droites d'équilibres (Tie-line) pour les systèmes ternaires

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (diluant + soluté + solvant) de masse égale 15g 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.

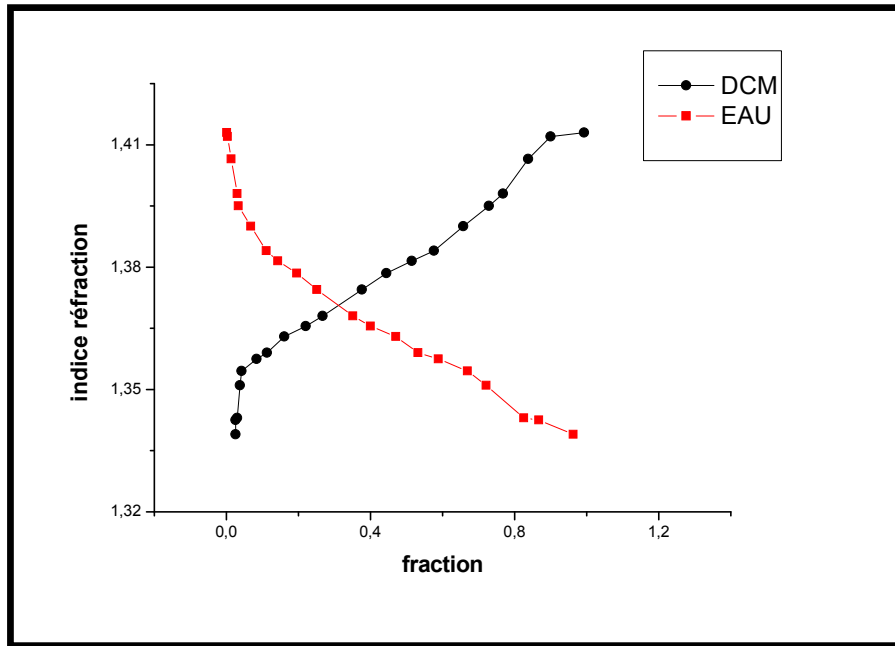
L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans du Bêcher de 50 ml pour une durée de Chaque heures.

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+DEE).



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



***CHAPITRE III***  
***RESULTATS ET***  
***DISCUSSIONS***

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

### III.1 Les systèmes

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

**Tableau (III.1) :** Donnée expérimentale de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau + éthanol+DEE), (eau + éthanol+DCM).

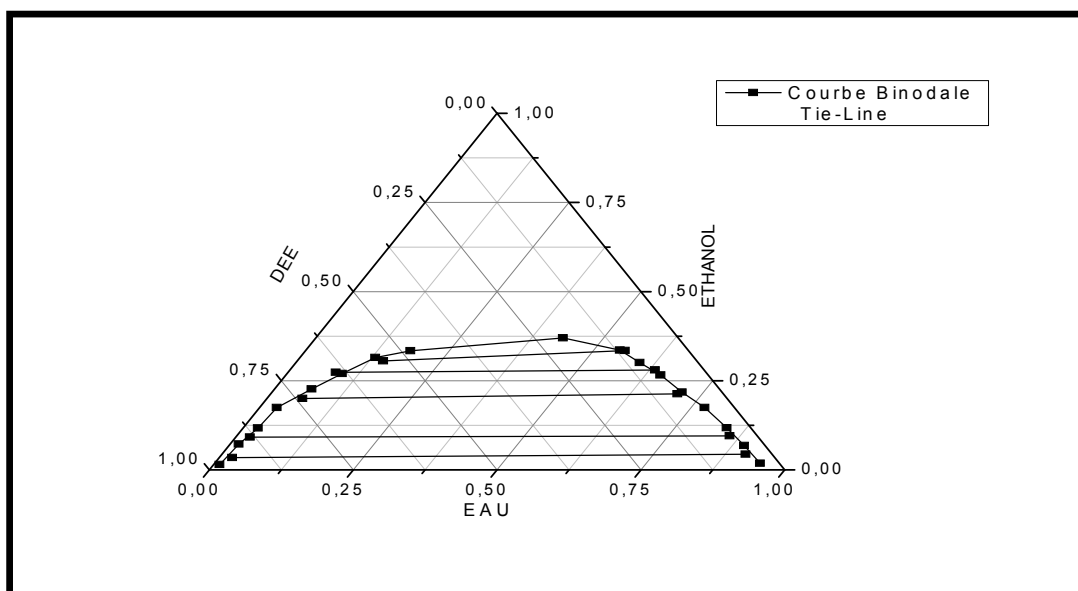
<b>Eau+Ethanol+DEE</b>			
<b>W<sub>eau</sub></b>	<b>W<sub>éthanol</sub></b>	<b>W<sub>DEE</sub></b>	<b>nD</b>
0,9483	0,0183	0,0334	1.336
0,8956	0,0683	0,0361	1.3385
0,8404	0,1181	0,0415	1.3405
0,7735	0,1746	0,0519	1.3425
0,7128	0,2179	0,0693	1.3447
0,6517	0,2658	0,0825	1.3465
0,598	0,3008	0,1012	1.3486
0,5462	0,3357	0,1181	1.3506
0,4298	0,3703	0,1999	1.3525
0,1826	0,3342	0,4832	1.3565
0,1314	0,315	0,5536	1.3574
0,0958	0,2703	0,6339	1.3582
0,0648	0,2266	0,7086	1.3597
0,0303	0,1746	0,7951	1.361
0,0259	0,1172	0,8569	1.362
0,015	0,0725	0,9125	1.363
0,0106	0,015	0,9744	1.3647

<b>Eau+Ethanol+DCM</b>			
<b>W<sub>eau</sub></b>	<b>W<sub>éthanol</sub></b>	<b>W<sub>DCM</sub></b>	<b>nD</b>
0,9625	0,0118	0,0257	1.339
0,8673	0,107	0,0257	1.3425
0,8257	0,1442	0,0301	1.343
0,7212	0,2413	0,0375	1.351
0,6695	0,2885	0,042	1.3545
0,5887	0,3274	0,0839	1.3575
0,5319	0,3555	0,1126	1.359
0,4704	0,3689	0,1607	1.363
0,4003	0,3793	0,2204	1.3655
0,3515	0,381	0,2675	1.368
0,2513	0,3721	0,3766	1.3745
0,1953	0,3602	0,4445	1.3785
0,1432	0,3418	0,515	1.3815
0,111	0,313	0,576	1.384
0,0679	0,2744	0,6577	1.39
0,0336	0,2375	0,7289	1.395
0,0303	0,202	0,7677	1.398
0,0137	0,1483	0,838	1.4065

**a- Eau + Ethanol + DEE**

**Tableau (III.2):** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + Ethanol + DEE) en fraction massique.

Phase raffinat				Phase extrait			
$W_{eau}$	$W_{éthanol}$	$W_{DEE}$	Nd	$W_{eau}$	$W_{éthanol}$	$W_{DEE}$	Nd
0,9106	0,0439	0,0455	1,338	0,023	0,0345	0,9425	1,364
0,8573	0,0951	0,0476	1,34	0,0248	0,0919	0,8833	1,3625
0,7074	0,2129	0,0797	1,345	0,0617	0,2002	0,7381	1,36
0,635	0,2802	0,0848	1,347	0,0832	0,2736	0,6432	1,3585
0,5554	0,3343	0,1103	1,3505	0,15	0,3056	0,5444	1,357



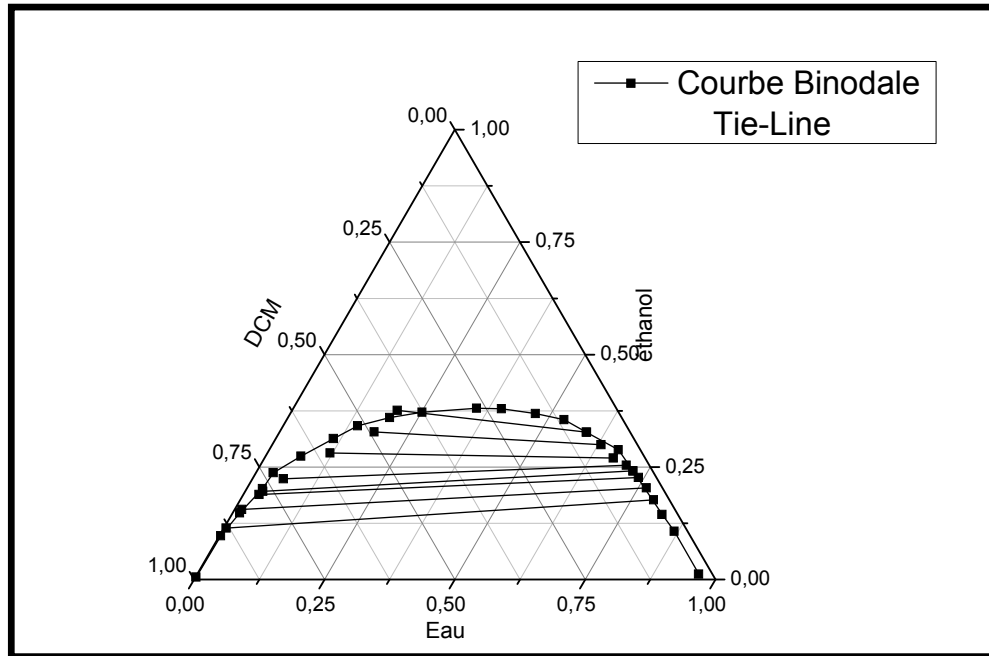
**Figure (III.1) :** Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Ethanol +DEE) représente la courbe binodale et tie-line.

**b- Eau + Ethanol + DCM**

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

Phase raffinat				Phase extrait			
$W_{eau}$	$W_{éthanol}$	$W_{DCM}$	nD	$W_{eau}$	$W_{éthanol}$	$W_{DCM}$	nD
0,7928	0,1772	0,03	1,3455	0,0048	0,1141	0,8811	1,4105
0,7658	0,2037	0,0305	1,3475	0,0137	0,1558	0,8305	1,4065
0,7393	0,2268	0,0339	1,3497	0,0308	0,1891	0,7801	1,401
0,7212	0,2415	0,0373	1,351	0,0342	0,1958	0,77	1,4
0,7022	0,2538	0,044	1,3523	0,0601	0,2239	0,716	1,3953

0,6697	0,2699	0,0604	1,3545	0,1206	0,2811	0,5983	1,3865
0,6311	0,2999	0,069	1,356	0,1819	0,3278	0,4903	1,3805
0,5895	0,3273	0,0832	1,3575	0,2022	0,3763	0,4215	1,377



**Figure (III.2) :** Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Ethanol + DCM) 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 solvant DCM et DEE que l'éthanol. La zone de miscibilité augmente pour le système qui contient l'éthanol que le système qui utilisé DCM et DEE comme solvant pour de soluté d'éthanol.

**III.1.2 Paramètres de suivi**

Pour montrer la sélectivité, l'efficacité et la force des solvants (DCM et DEE) dans l'extraction liquide-liquide d'éthanol à partir de l'eau. On doit être calculés les coefficients de distribution (Di) pour l'éthanol et pour l'eau, ainsi que le facteur de séparation (β\*).

Le coefficient de distribution est calculé par la formule suivante :

$$D=Y_B /X_B$$

Avec (i) : éthanol ou l'eau.

Le facteur de séparation est exprimé comme suit :

$$\beta^* =D2/D1$$

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

**Tableau(III.4) :** les coefficients de distributions ( $D_{\text{éthanol}}$ ,  $D_{\text{eau}}$ ) et le facteur de séparation ( $\beta^*$ ) pour chaque système.

Eau + Ethanol + DCM			Eau + Ethanol + DEE		
$D_{\text{eau}}$	$D_{\text{éthanol}}$	$\beta^*$	$D_{\text{eau}}$	$D_{\text{éthanol}}$	$\beta^*$
0,0061	0,6439	0,0095	0,0253	0,7859	0,0322
0,0179	0,7649	0,0234	0,0289	0,9664	0,0299
0,0417	0,8338	0,0500	0,0872	0,9403	0,0927
0,0474	0,8108	0,0585	0,1310	0,9764	0,1342
0,0856	0,8822	0,0970	0,2701	0,9141	0,2955
0,1801	1,0415	0,1729			
0,2882	1,0930	0,2637			
0,3430	1,1497	0,0095			

### III.1.3 La sélectivité

Pour justifier le choix de DCM ou DEE 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 :

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

**Tableau(III.5) :** Les valeurs de sélectivité obtenues pour les deux systèmes étudiés sont résumées dans le tableau ci-dessous.

La sélectivité (S) des deux systèmes	
S éthanol-DCM	S éthanol-DEE
5,2531	13,0456
4,3748	7,8865
3,6631	3,3043
3,3936	2,5046
2,9696	1,7852
2,4361	/
1,9965	/
1,8220	/

### 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.

Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes :

#### III.1.4.1 Corrélation d'Othmer-Tobias

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

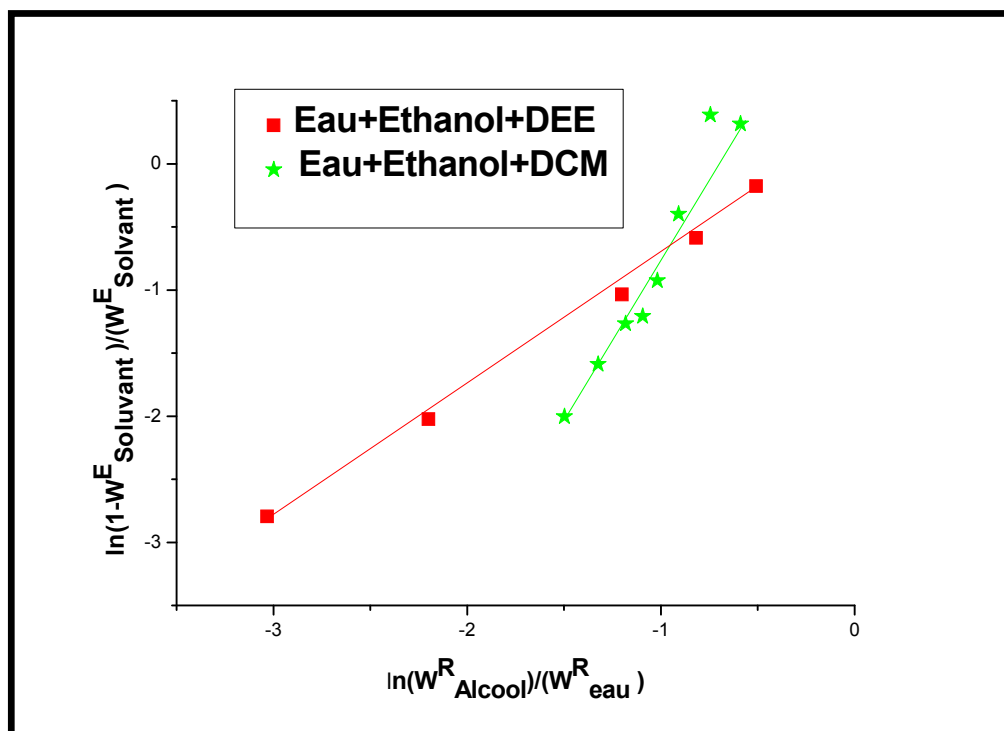


Figure (III.3) : corrélation d'Othmer-Tobias

#### 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 :

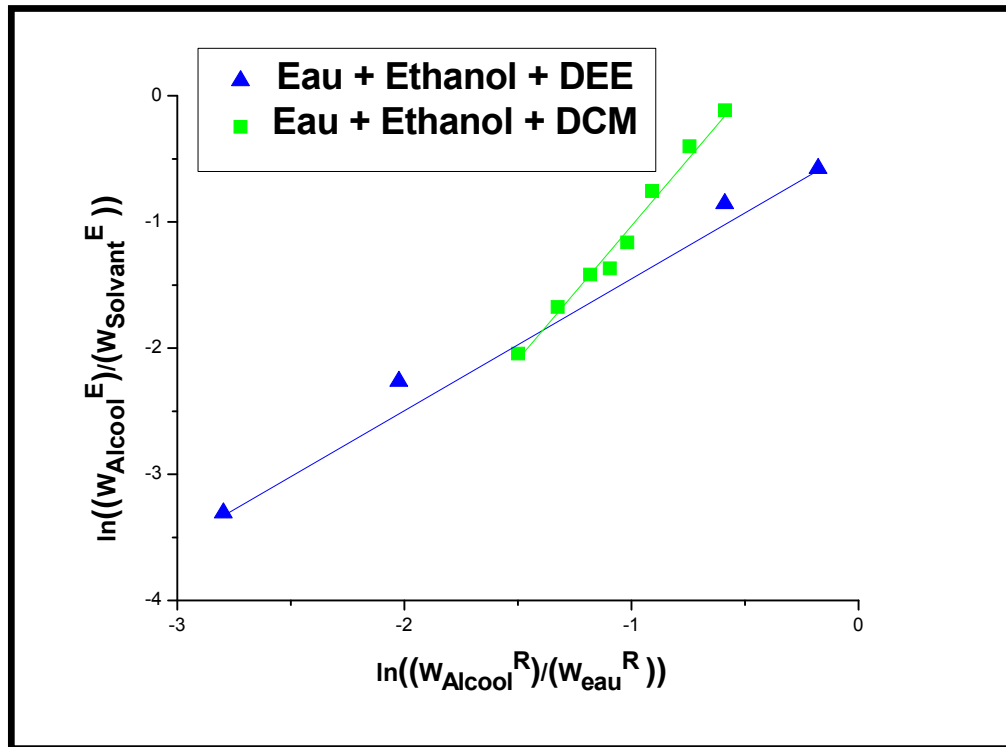


Figure (III.4) : Corrélation de hand

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.5).Un facteur de corrélation (R2) près de 1 un suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Tableau (III.6) : Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système.

Système	Othmer	Tobias Hand
<b>Eau+éthanol+DEE</b>	A= -0,07263 B= 0,81668 R <sup>2</sup> =0,9969	A= 0,00271 B= 1,07315 R <sup>2</sup> =0,99624
<b>Eau+éthanol+DCM</b>	A=-0,51613 B= 0,40569 R <sup>2</sup> =0,98763	A= 1,14743 B=2,16722 R <sup>2</sup> =0,98178

**Tableau(III.7) :** Les valeurs de paramètre d'interaction binaire NRTL pour le système ternaire (eau+éthanol+DEE), (eau+éthanol+DCM).

Eau+éthanol+DEE			Eau+éthanol+DCM			
NRTL paramètre		RMSD	NRTL paramètre			RMSD
i-j	Aij	Aji	i-j	Aij	Aji	
1-2	803,4	-494,7	1-2	3480,4	-522,9	1,58 %
1-3	1553,7	618,9	1-3	2034,9	1750,9	
2-3	-429,7	368,2	2-3	-200,5	3371	

#### ❖ 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 + Dichlorométhane ou l'éther diéthylique). Les valeurs RMSD pour NRTL qui sont inférieures à 1,90% et présentées dans les tableaux(III.7) et défini comme dans :

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

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



## Conclusion générale

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

Ces systèmes ternaire montre En outre, 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 Dichlorométhanol 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 1,90%.

Finalement, les données d'équilibre de tie-line pour les systèmes ternaire satisfaisants sont corrélées par deux méthodes Othmer-Tobias et Hand. La corrélation de Hand donne des coefficients proches de 1. Ce qui montre que nos résultats expérimentaux sont fiables.

## Références Bibliographiques

- [1] G-Shiam shyu., «Studies of methods used in phase equilibrium calculations», Phd Thesis, Texas A&M Universty 1995.
- [2] M.Jens Sorensen, «Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction, Fluid Phase Equilibria», 3, 47-82, 1979.
- [3] J. C. Godfrey and M. J. Slater, Eds. Liquid-Liquid Extraction Equipment. J. Wiley& Sons, Chichester 1994.
- [4] A. Robins and R. W. Cusack. « Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment. Perry's Chemical Engineers Handbook», McGraw Hill, New York 1997.
- [5] A, Merzougui. « Etude Expérimentale Et Prédictive De L'équilibre Liquide-Liquide du Système Ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2009.
- [6] S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj. J. Soc. Alger. Chim., 20 (2), 73-82, (2010).
- [7] A. Hamdi, Thèse de magister. Université Houari Boumediene, Alger, (1985).
- [8] D. S Flett, D .R. Spink. Hydrométallurgies, 1, 207, (1974).
- [9] E.KOLLER, Aide-mémoire de Génie chimique-4e éd, Paris (2001), p 433- 440.
- [10] M.GHIABA, « Extraction Synergique Du Nickel(II) Par L'acide Caprique En présence De 1-Octanol», Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra ,Juin 2014 ,p11 - 12 .
- [11] N.MESSIKH, « Application Des Réseaux De Neurones Pour Prédire Le Rendement De L'extraction Liquide-Liquide Du phénol», Thèse Doctorat, Université BADJI Mokhtar-Annaba 2008, P 32-33.
- [12] A. E. CHETTIR, « Effet de la force ionique sur l'extraction liquide- liquide du nickel par D2EHPA, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Juin 2015, p8.
- [13] J. A. Adam, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).
- [14] G. M. Ritcey and A. W. Ash book, « Solvent Extraction- Principales Applications to Process Metallurgy', part I; 19-97, (1984).
- [15] Y.BOUKRAA. « Synthèse Caractérisation Et Etude En Solution D'une Série D'anilinesalicylidenes Différemment Substituées, Application Dans L'extraction Liquide-Liquide Du Cuivre(II), Cobalt(II) Et Nickel(II), Thèse Doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'ORAN,2013-2015, p10.
- [16] L.Jimmy. Humphrey, E. George. Keller, « Procédés de séparation techniques, Sélection et Dimensionnement», Ed. Dunod, 2001, p.105-108.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [17] E. Fourest, « 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, l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, (1993).
- [18] I .AIT Khaldoun, « Optimisation Du Transport Des Cations Cu(II), Zn(II) Et Cd(II) Par Le TRI-n-Butylphosphate (TBP) A Travers Les Membranes D'Affinité », Thèse de magister, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, 20/12/2011, p12.
- [19] N.MESSIKH, « Application Des Réseaux De Neurones Pour Prédire Le Rendement De L'extraction Liquide-Liquide Du phénol », Thèse de Doctorat, Université BADJI Mokhtar-Annaba, 2008, p35-36.
- [20] M.GHIABA, « Extraction Synergique Du Nickel (II) Par L'acide Caprique En présence De 1-Octanol, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Juin 2014, p11-12.
- [21] S.A. El HABIRI, « Extraction liquide -liquide de Samarium (III) par le D2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du Cuivre(II) par le D2EHPA », Mémoire de Master, Université Abou-Bakar Belkaid De Tlemcen, Juin 2014, p10-15.
- [22] Jacques Schuvertzentruber. Equilibre liquide-liquide de mélange ternaire Editeur, EMAC. Couverture géographique, France, 26 Juillet 2010.
- [23] K.J. Fraser, And D.R. Macfarlane. Australina Journal Of Chemistry. 62(2009)309.
- [24] O.BACHA, « Etude Expérimentale Et Modélisation Des Equilibres Liquide-Liquide Des Systèmes Ternaires et Quaternaires », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 25/05/2016, p27-28.
- [25] <http://Www.Merckmillipore.Com/Intl/Fr/Product/>. Dernier Accès : 02-09-2015.
- [26] N.Bonnard, M. Falcy, D. Jargot, Pasquier [http. E:// www.inrs.fr/fichetox](http://www.inrs.fr/fichetox) Base de données Fiches Toxicologiques éthanol - Edition : 2014 P1.
- [27] O.Bacha, A. Hasseine, And M. Attarakih. Physics And Chemistry Of Liquids. (2015)1-13.
- [28] R.P.Pohanish, Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals And Carcinogens. 2011: Elsevier.
- [29] A.J. Holding, M. Heikkila, I. Kilpelainen, And A.W. King. Chemsuschem. 7(2014) 1422-34.
- [30] E.C. Voutsas, I.V. Yakoumis, And D.P. Tassios. Fluid Phase Equilibria. 158–160(1999) 151-163.
- [31] M.J. O'neil, And R.S.O. Chemistry, The Merck Index: An Encyclopedia Of Chemicals, Drugs, And Biologicals. 2013, Usa: Royal Society Of Chemistry.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [32] R. Guy, Colonna, P.E, Fire Protection Guide To Hazardous Materials. 13e Ed. NFPA (National Fire Protection Agency).2010, Ithaca, New York.
- [33] D. Pimentel, And T.W. Patzek. Natural Resources Research. 14(2005) 65-76.
- [34] Rossberg, M., W. Lendle, G. Pfeleiderer, A. Tögel, E.-L. Dreher, E. Langer, H. Rassaerts, P. Kleinschmidt, H. Strack, R. Cook, U. Beck, K.-A. Lipper, T.R. Torkelson, E. Löser, K.K. Beutel, And T. Mann, Chlorinated Hydrocarbons, In Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry. 2000, Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. Kga.
- [35] N.Bonnard, M.-T.B., M. Falcy, D. Jargot, F, Marc, S. Miraval, F. Pillière, S. Robert, O. Schneider (Dichloromethane) .2014: France.
- [36] J.-P. Wauquier, Raffinage Du Pétrole. Procédés De Séparation. 2008, France: Editions Technip.
- [37] <http://Www.Merckmillipore.Com/Intl/Fr/Product/>.Dernier Accès : 25-09-2015.
- [38] N.Bonnard, M .Falcy, D. Jargot, Pasquier[http. E:// www.inrs.fr/fichetox](http://www.inrs.fr/fichetox) Base de données Fiches Toxicologiques Dichlorométhane - Edition : 2014 P (1 /11).
- [39] R. Guy. Colonna, P.E., Fire Protection Guide to Hazardous Materials. 13e Éd. NFPA (National Fire Protection Agency). 2010, Ithaca, New York.
- [40] <Http://Www.Atsdr.Cdc.Gov/Toxpro2>. Dernier Accès: 18/10/2015.
- [41] N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot, S. Miraval, J.C. Protois, F.O. Schneider, Fiche Etablie Par Les Services Techniques Et Médicaux De L'inrs (Oxide De Déthyle) .2007 : France.
- [42] <http://www.scharlab.com/catalogo-productos-detalle- articulo .php ?c =40&sc =245&p =7280>. dernier accès: 18-09-2015.

## Résumé

Les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires { Eau + éthanol + Dichlorométhane }, { Eau + éthanol + Diéthyle éther }, 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 corrélés à l'aide du modèle thermodynamique NRTL. Les résultats obtenus en comparant les solvants (Dichlorométhane, Diéthyle éther) montrent que les facteurs des séparations du système {Eau + éthanol + Dichlorométhane} est supérieur à celui des autres systèmes {Eau + éthanol + Diéthyle éther}. donne un facteur de séparation plus élevé que tous les systèmes ternaires {Eau + éthanol + Dichlorométhane}, {Eau + éthanol + Diéthyle éther}.

**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 + Dichlorométhane }, {water + ethanol + Déthyle éther }, 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 + Déthyle éther }. Had a highest separation factor than all the ternary systems {water + ethanol + Dichlorométhane}, {water + ethanol + Déthyle éther }.

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

## ملخص:

أجرينا قياسات تجريبية للتوازن (سائل-سائل) للنظامين " الماء + الإيثانول + ثنائي كلورو ميثان " و " الماء + الإيثانول + إيثر " 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 أظهرت المقارنة ما بين السعة الاستخلاصية لكل مذيب على حدى ثم المذيبات الممتزجة فيما يتعلق معاملات التوزيع وعامل الفصل ان النظام " الماء + الإيثانول + ثنائي كلورو ميثان " الاحسن بالنسبة لنظام " الماء + الإيثانول + إيثر " الكلمات الدالة: توازن (سائل- لسائل), النظام الثلاثي, طريقة اوتمار-توبياس, النموذج الترموديناميكي NRTL.