

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Industries pétrochimiques

Spécialité : Génie de Raffinage

Présenté Par :

Tarbakh Yousra et Zinai Safa

Thème :

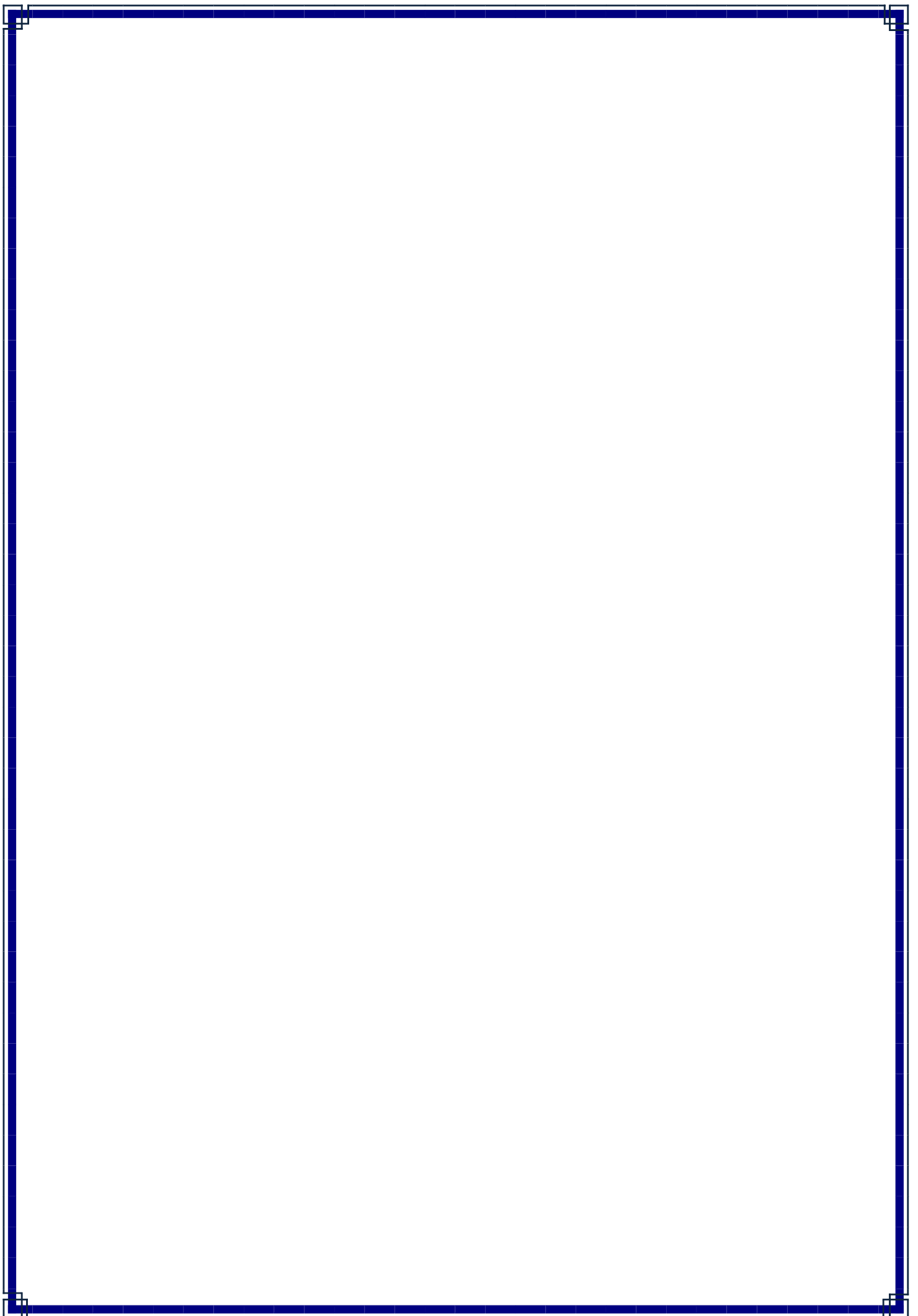
**Étude expérimentale et modélisation de l'extraction
liquide-liquide de acide propanoïque par solvant**

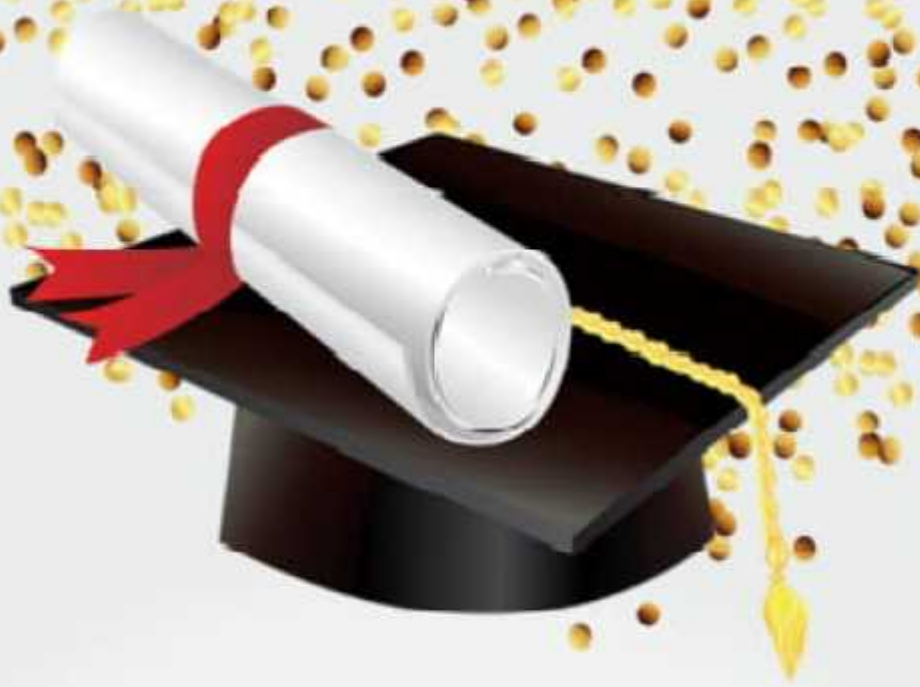
Soutenu publiquement le : /

Devant le jury composé de :

Dr. Djamal Zerrouki	MCA (UKM Ouargla)	Président
Dr. Ridha Lessoued	MCB (UKM Ouargla)	Examineur
Dr. Mebarka Timedjehdine	MAB (UKM Ouargla)	Encadreur

Année universitaire 2020/2021





Dédicace

Je dédie ce présent mémoire

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

À mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

À mes chers frères, pour leur appui et leur encouragement,

À toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire

Et à ma chère amie Safa

Yousra Tarbakh





Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A ma très chère mère, cette fontaine d'amour et de
Tendresse, pour ces conseils et son soutien indéfectible.*

*A mon très cher père qui m'a énormément aidé dans ma vie avec sa
sagesse et ses conseils.*

Mes sœurs, et mon cher Mari

Et à ma chère amie Youssra

Safa zinai





Remerciement

Nous remercions tout d'abord, Allah qui nous a donné la force et le courage pour terminer nos études et élaborer ce modeste travail Et à travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre promoteur **Mebarka Timedjehdine** qui nous a honorés en acceptant de nous encadrer et pour ses précieux conseils et orientations, ainsi que la confiance qui a placé en nous tout au long de la préparation de ce projet.

Nos remerciements et grâces s'adressent aussi aux membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Résumé

Les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires (eau + acide propanoïque +1-butanol), (eau +acide propanoïque +alcool isoamylique) ont été déterminées expérimentalement à 301.15 K et à 1 atm. La fiabilité des données d'équilibre expérimentale (tie-line) a été vérifiée par les corrélations d'Othmer-Tobias, Hand et Bachman-Brown. En outre, les résultats expérimentaux ont été analysés et exploités pour calculer les paramètres d'interaction de modèle thermodynamique NRTL. Enfin, les coefficients de distribution et les facteurs de séparation ont été déterminés pour évaluer la capacité des solvants pour extraire l'acide propanoïque à partir de l'eau.

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

Abstract

Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) data for the ternary systems (water + propionic acid +1-butanol), (water + propionic acid +isoamyl alcohol) have been determined experimentally at 301.15 K and at 1 atm. The reliability of the experimental equilibrium data (tie-line) has been verified by the Othmer–Tobias method, Hand and Bachman-Brown correlation. In addition, the experimental data will be analyzed and used for the estimation of interactions parameters of thermodynamic model NRTL. Finally, the distribution coefficients and separation factors have been measured in order to evaluate the ability of the solvents extract propionic acid from water.

Key words: Liquid-Liquid Equilibrium (LLE), NRTL model, Distribution coefficient and separation factor.

ان معطيات - لمجموعة الأنظمة الثلاثية (ماء + حمض البروبانويك +1-بيوتانول) () + البروبانويك + ايزو الكحول الأميل) تم حسابها تجريبيا في 301.15 .
التجريبية (خط التعادل) بتطبيق طريقة أوتمار- توبياس, طريقة هاند و طريقة باشمان براون. بالإضافة القيم التجريبية المتحصل عليها نقوم بتحليلها واستخدامها لتقدير عناصر التداخل للنموذج الترموديناميكي NRTL.
وأخيرا، تم تحديد معاملات التوزيع وعوامل الانفصال لتقييم قدرة المذيبات لاستخراج حمض البروبانويك من المياه.
الكلمات المفتاحية : (- سائل)، النموذج الترموديناميكي NRTL معامل التوزيع وعامل الانفصال.

Liste des Tableaux

Tableaux	Titre	Page
Chapitre III : Partie expérimentale		
Tableau (III.1)	Les propriétés physico-chimiques de l'acide propanoïque.	25
Tableau (III.2)	Les propriétés physico-chimiques de 1-butanol.	25
Tableau (III.3)	Les propriétés physico-chimiques de l'alcool isoamylique.	26
Tableau (III.4)	Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau + acide propanoïque + 1-butanol)	28
Tableau (III.5)	Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau + acide propanoïque + alcool isoamylique)	28
Tableau (III.6)	Données d'équilibre (tie-line) du système (eau + acide propanoïque + 1-butanol).	31
Tableau (III.7)	Données d'équilibre (tie-line) du système (eau + acide propanoïque + alcool isoamylique).	33
Tableau (III.8)	Valeurs des coefficients de distribution (D1) et (D2) et le facteur de séparation S pour les systèmes étudiés.	34
Tableau (III.9)	Coefficient des corrélations et facteur de régression (R^2) pour chaque système.	36
Tableau (III.10)	Valeurs des paramètres d'interactions binaire et RMSD des systèmes ternaires.	38

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I : Généralité sur l'extraction liquide – liquide		
Figure (I.1)	Le principe de séparation par extraction liquide - liquide.	4
Figure (I.2)	Courbes de partage ou de distribution.	10
Chapitre II : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres liquide – liquide		
Figure (II.1)	Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.	15
Chapitre III : Partie expérimentale		
Figure (III.1)	Courbe d'étalonnage du système (Eau + acide propanoïque + 1-butanol)	29
Figure (III.2)	Courbe d'étalonnage du système (Eau + acide propanoïque + alcool isoamylique)	29
Figure (III.3)	Courbe de solubilité du système (eau +acide propanoïque+ 1-butanol) à T= 301.15 K.	31
Figure (III.4)	Les données d'équilibres (tie -line) du système (eau +acide propanoïque + 1-butanol).	32
Figure (III.5)	Courbe de solubilité du système (eau +acide propanoïque + alcool isoamylique) à T= 301.15 K	32
Figure (III.6)	Les données d'équilibres (tie- line) du système (eau + acide propanoïque + alcool isoamylique).	33
Figure (III.7)	Courbe de coefficient de distribution.	35
Figure (III.8)	Courbe du facteur de séparation.	35
Figure (III.9)	Corrélation de Hand.	37
Figure (III.10)	Corrélation d'Othmer-Tobias.	37
Figure (III.11)	Corrélation de Bachman-Brown.	37

Liste des abréviations

AP	Acide propnoïque
A	NRTL paramètre d'interaction binaire
C, D	Constantes de l'équation d'Othmer–Tobias
A, B	Constantes de l'équation de Hand
E.F	Constantes de l'équation Bachman-Brown
f	Fonction objectif
T	Température
x	Fraction massique
R^2	Coefficient de régression
N_D	Indice de réfraction
D	Coefficient de distribution
S	Facteur de séparation
cal	Calcul
Exp	Expérimentale
I, J	Composants
g^e	L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel
ϕ	coefficient de fugacité
γ	coefficient d'activité
μ	potentiel chimique
ϕ_i	Fraction volumique du composé i
θ_i	Fraction surfacique moléculaire du composé i
θ_i	Non Random Two Liquids
NRTL	Universal Quasi Chemical
UNIQUAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient
UNIFAC	
Rmsd	Root Mean Square Deviation

Sommaire

Dédicace	I
Dédicace	II
Remerciements	III
Résumé	IV
Liste des tableaux	V
Liste des figures	VI
Liste de abréviation	VI
Sommaire	VII
Introduction générale	VIII
	1
Chapitre I : Généralité sur l'extraction liquide – liquide	
I.1. Introduction	3
I.2. Définition de l'extraction liquide – liquide	3
I.3. Mécanisme et principe de l'extraction liquide – liquide	4
I.4. Le solvant	4
I.4.1. Définition	5
I.4.2. Les différentes familles de solvants	5
I.4.3. Propriété des solvants	7
I.4.4. Choix du solvant	8
I.4.5. Les type de solvants	9
I.5. Diluant	9
I.6. Raffinat	9
I.7. Extrait	9
I.8. Désextraction	10
I.9. Paramètres de suivi	10
I.9.1. Le coefficient de partage	10
I.9.2 Sélectivité	10
I.9.3. Facteur de Séparation	11
I.10. Application industrielle de l'extraction liquide – liquide	12
I.11. L'intensification de procédé d'extraction par solvant	13
Chapitre II : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres liquide – liquide	
II.1. Introduction	15

II.2. Équilibre liquide – liquide d'un système ternaire	15
II.2.1. Diagramme triangulaire	15
II.2.2. Interpolation des lignes d'équilibre	15
II.3. Rappels thermodynamiques sur les équilibres liquides – liquide	16
II.3.1. Potentiel chimique et l'enthalpie libre	16
II.3.2. Condition d'équilibre liquide – liquide	18
II. 3.3. Activité chimique et coefficient d'activité	18
II.4. Les modèles de coefficient d'activité	19
II.4.1. Modèle NRTL	19
II.4.2. Modèle UNIQUAC	20
II.4.3. Modèle UNIFAC	22
II.5. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL	23
II.6. Prédiction des équilibres ternaires (RMSD)	23
Chapitre III : Partie expérimentale	
III.1. Procédure expérimentale	25
III.1.1. Produits chimiques utilisés	25
III.1.1.1. Acide propanoïque	25
III.1.1.2. 1-butanol	25
III.1.1.3. Alcool isoamylique	26
III.1.2. Matériels utilisés	26
III.1.3. Mode opératoire	27
III.1.3.1. Détermination de la courbe de solubilité	27
III.1 .3.2. Détermination des droites d'équilibres	29
III.2. Résultats et discussions	31
III.2.1. Système (eau +acide propanoïque + 1-butanol)	31
III.2.1. Système (eau + acide propanoïque + alcool isoamylique)	32
III.3. Paramètres de suivi	34
III.4. Fiabilité des données expérimentales	36
III.5. Résultats théoriques	38
III.5.1. Estimation des paramétrés d'interaction pour les systèmes ternaires	38
Conclusion générale	40
Référence bibliographique	42



Introduction Générale

Introduction Générale

L'étude de l'équilibre liquide-liquide de phases est une grande importance dans le domaine du génie chimique et surtout sur la simulation, l'optimisation et le contrôle des procédés de séparation (Distillation, Extraction par solvant, absorption,...) [1,2].

Le choix des procédés de séparation constitue donc un facteur de compétitivité important.

Les techniques classiques comme la distillation, la précipitation, la filtration et la chromatographie d'échange d'ions utilisées pour la séparation et la purification des acides carboxyliques sont généralement couplées entre elles

Ces dernières années, l'extraction liquide-liquide qui est une technique couramment utilisée pour la séparation de molécules chimiques et de biomolécules, est de plus en plus utilisée. Efficace et peu coûteuse, elle est capable de répondre aux critères de sélectivité, de productivité et de pureté.

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide propanoïque + 1-butanol ou isoamylique), ainsi que les résultats d'équilibre obtenus seront analysés et utilisés pour déterminer les paramètres d'interactions de modèle NRTL.

Le travail présenté dans cette mémoire sera organisé de la manière suivante :

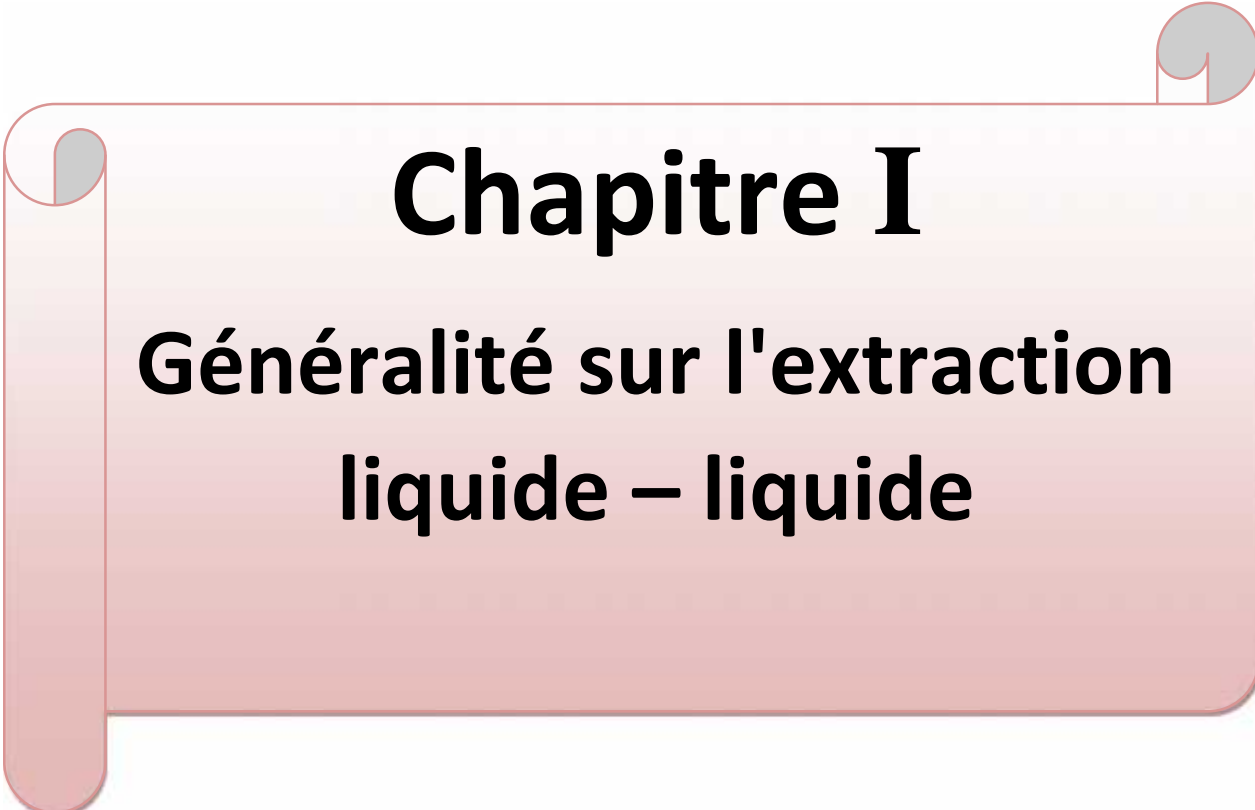
Après cette introduction générale qui donne déjà une idée sur l'importance et l'intérêt du sujet.

Dans le chapitre I, nous mettrons l'accent sur les notions de base de l'extraction par solvant comme nous citons leur application industrielle, aussi nous rappelons les deux principaux paramètres qui sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction.

Le chapitre II présentera les modèles thermodynamiques les plus utilisés tout en insistant sur les idées fondamentales qui ont été à la base de leur développement.

Le troisième et dernier chapitre mentionne les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre pour les deux systèmes étudiés et les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin, ce travail est terminé par une conclusion générale qui récapitule les résultats les plus importants de cette étude.



Chapitre I

Généralité sur l'extraction liquide – liquide

I.1. Introduction :

Les méthodes d'extraction liquide – liquide sont parmi les techniques les plus employées en laboratoire, elles ont pour but de séparer des divers corps purs formant un mélange, pouvant être un composé organique ou une substance naturelle, et cela en assurant un transfert de ce corps appelé encore soluté, initialement contenu dans une phase liquide, vers une autre phase non miscible au premier milieu [3].

I.2. Définition de l'extraction liquide – liquide :

L'extraction par solvant ou liquide-liquide constitue une opération de séparation fondamentale en génie des procédés. C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs composés d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles ou partiellement miscible. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré [4].

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

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

I.3.Mécanisme et principe de l'extraction liquide - liquide :

Le schéma suivant représente le mécanisme d'extraction liquide-liquide [5].

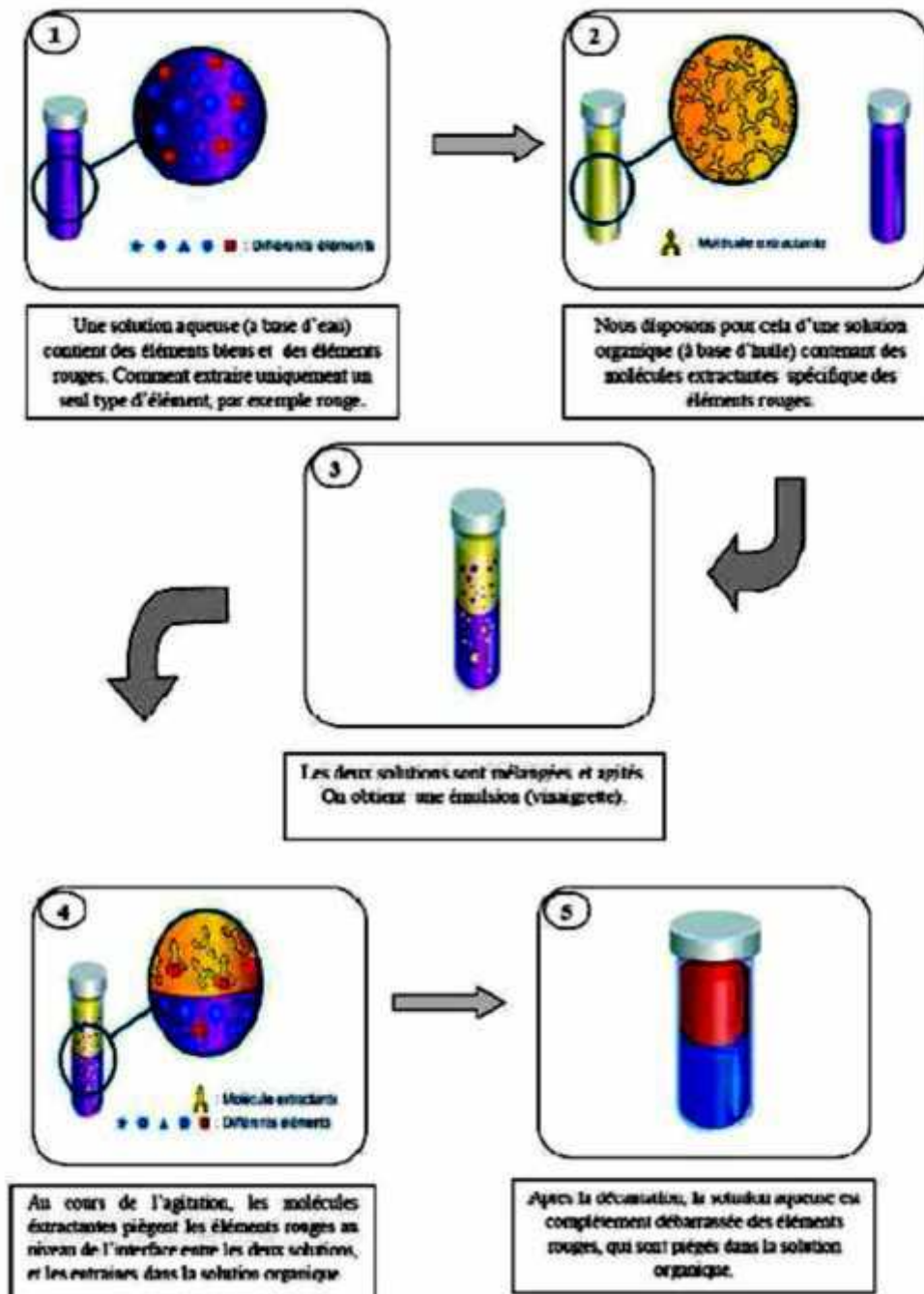


Figure (I.1) : Le principe de séparation par extraction liquide - liquide.

I.4. Le solvant

I.4.1. Définition

Un solvant est une substance, liquide ou supercritique à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier.

Le solvant son utilisés dans des secteurs très diversifiés tels que le dégraissage, les peintures, les encres, la détergence, la synthèse organique, et représentent des quantités considérables en termes de tonnage et de chiffre d'affaires.

L'eau est le solvant le plus courant, la solution étant alors qualifiée de solution aqueuse[6].

I.4.2. Les différentes familles de solvant

Les solvants organiques peuvent être classés dans quelques grandes familles chimiques déterminées par la nature de leur structure moléculaire. Ils sont classés en trois familles [7] :

Ñ *Solvants Hydrocarbonés*

Les hydrocarbures constituent la classe de solvants organiques la plus répandue. Les solvants de cette catégorie ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène dans leur structure moléculaire. On distingue les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques ainsi que les mélanges pétroliers complexes.

○ *Hydrocarbures aliphatiques*

Les hydrocarbures aliphatiques saturés (alcane, parfois appelés aussi paraffines), dans cette famille des composé plus complexes qui sont le plus utilisés. (Essences spéciales, naphtas ...)

Les hydrocarbures aliphatiques insaturés (les alcènes, ou oléfines, comportant une double liaison) sont moins répandus comme solvant sauf pour certains produits naturels comme les terpènes.

○ *Hydrocarbures aromatiques*

La série aromatique comprend tous les liquides volatils dont la structure moléculaire comporte le noyau benzénique. Les hydrocarbures aromatiques sont largement utilisés dans la formulation de peintures industrielles. Le benzène n'est plus utilisé comme solvant industriel mais peut se retrouver en très faibles quantités comme impureté dans d'autres solvants de la famille des hydrocarbures.

○ *Mélanges complexes*

Les raffineries de pétrole, en plus de produire les hydrocarbures simples mentionnés plus haut, fabriquent des mélanges complexes d'hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou comportant les deux séries à la fois.

- **Solvants oxygénés**

- **Alcools :**

Les alcools sont des solvants oxygénés de synthèse caractérisés par la fonction hydroxyle. Les alcools résultent de la substitution de l'hydrogène sur un hydrocarbure R-H par la fonction –OH pour donner R-OH.

- **Glycols :**

Les glycols sont des solvants de synthèse caractérisés par le double ou triple fonction hydroxyle.

- **Hydrocarbures halogénés**

Les solvants halogénés sont des hydrocarbures dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été substitués par des halogènes. Les solvants chlorés sont les plus répandus suivis des fluorés. La plus grande partie des solvants halogénés est issue des hydrocarbures aliphatiques. Certains solvants halogénés, jadis très utilisés.

- **Cétones**

Les cétones sont caractérisées par la fonction carbonyle à laquelle se rattachent deux chaînes carbonées. Les aldéhydes possèdent le même groupement fonctionnel mais seulement une chaîne carbonée s'y rattache, l'autre chaîne étant remplacée par un atome d'hydrogène. Les aldéhydes ne sont pas traités ici parce qu'ils sont employés surtout comme réactifs ou comme solvants dans des procédés à circuit fermé.

- **Esters**

Les esters organiques, comme les acides organiques, sont caractérisés par le groupe carboxyle. Ils sont obtenus par réaction d'un acide organique avec un alcool. Les acétates sont les esters les plus utilisés comme solvants. Il existe également des acétates complexes ou mélanges produits à partir de fractions pétrolières.

- **Éthers**

Les éthers résultent de la déshydratation des alcools pour former la liaison R-O-R' où R et R' sont des chaînes carbonées aliphatiques ou aromatiques. Les éthers aliphatiques sont peu solubles dans l'eau alors que les éthers alicycliques le sont plus.

- **Éthers de glycol**

Les éthers de glycol forment une large famille de solvants dérivés de l'éthylène glycol ou du propylène glycol qui sont, aux conditions normales d'utilisation, des liquides incolores à l'odeur d'éther, modérément volatils et de viscosité moyenne.

○ *Autres solvants*

Plusieurs autres solvants ont un usage industriel plus ou moins important. C'est le cas notamment des hydrocarbures azotés tels que les amines, les amides et les nitro paraffines. Les amines, dérivées de l'ammoniac par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un radical alkyle ou aryle, sont surtout utilisées comme réactifs et milieu réactionnel.

○ *Mélanges*

Les solvants organiques utilisés industriellement sont généralement des mélanges. C'est souvent le cas même pour les solvants dits <<purs>> qui peuvent contenir divers additifs ou impuretés.

I.4.3. Propriété des solvants

• *Propriétés physico-chimiques*

En plus du coût, les propriétés physico-chimiques, rattachées intimement à la performance technique, sont les paramètres cruciaux qui déterminent les types d'utilisation industrielle des solvants et leur mise en œuvre [8].

• *Densité*

La densité d'une substance est définie par sa masse par unité de volume et est exprimée dans le système international (SI) en kilogramme par mètre cube (kg/m³).

• *Point d'ébullition*

Le point d'ébullition est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à celle de la pression atmosphérique normale (101,3 kPa), le point d'ébullition permet une première évaluation de la volatilité d'un solvant.

• *Tension de vapeur*

La tension ou pression de vapeur saturante d'un solvant est la pression exercée par sa vapeur lorsqu'elle est à l'équilibre avec le liquide. L'unité de mesure de cette variable est le kilopascal (kPa) quoique l'on utilise encore souvent le millimètre de mercure (mm Hg ou Torr ; 1kPa=7,5mm Hg).

• *Chaleur de vaporisation*

La chaleur de vaporisation ou chaleur latente de vaporisation d'un solvant est la quantité de chaleur requise pour vaporiser une quantité définie de solvant. Elle varie inversement en fonction de la température. Ses unités sont le kilojoule par mole dans le système international (kJ/mol) et le kilocalorie par mole dans le système CGS (kcal/mol), Ce paramètre est utile connaître

notamment pour la comparaison des solvants quant à leur exigence énergétique dans le domaine du dégraissage à la vapeur de surfaces métalliques.

- **Taux d'évaporation**

Le taux d'évaporation absolu d'un solvant est la quantité de matière qui s'évapore d'une surface par unité de temps. La littérature rapporte cependant les taux d'évaporation relatifs c'est-à-dire par rapport à un solvant de référence, soit l'éther éthylique ou l'acétate de butyle normal.

- *Viscosité*

Ce paramètre permet d'évaluer la difficulté d'un fluide à s'écouler, Le coefficient de viscosité ou viscosité dynamique se définit comme étant la force nécessaire au déplacement d'une surface plane de liquide de 1cm^2 avec une vitesse de 1cm/s par rapport à une autre surface plane de même liquide qui lui est parallèle à une distance de 1cm . L'unité de viscosité dynamique dans le système international est le pascal seconde (Pa.s). En pratique on utilise également le poise ($1\text{P}=0,1\text{ Pa.s}=0,1\text{N.s/m}^2=1\text{dyne.s/cm}^2$) et le centpoise ($1\text{cP}=1\text{mPa.s}$). La viscosité est importante lors de la formulation d'un mélange ainsi que lors du choix du mode d'application, par exemple par pulvérisation.

- *Tension superficielle*

La tension superficielle est définie comme la résultante des forces inter moléculaires s'exerçant sur les molécules à la surface libre d'un liquide qui ont tendance à réduire au minimum la surface du liquide et à conférer à la surface des propriétés semblables à celles d'une peau élastique tendue. Lorsque deux liquides dissemblables sont en contact, ces forces inter-moléculaires modifieront la forme de l'interface jusqu'à ce que l'énergie potentielle de tout le système moléculaire atteigne un minimum. Ses unités dans le système international sont le newton par mètre (N/m). La tension superficielle est un paramètre utile à connaître pour évaluer la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface.

I.4.4. Choix du solvant


Le choix du solvant d'extraction obéit à trois critères :

- l'état physique du solvant, liquide à température et pression de l'extraction,
- la non miscibilité du solvant avec l'eau.
- la solubilité de l'espèce à extraire : l'espèce extraite doit être plus soluble dans le solvant que dans l'eau.


Il faut de surcroît connaître la densité du solvant pour connaître la position de la phase organique (qui contient le solvant) par rapport à la phase aqueuse (qui contient l'eau) [9].

I. 4.5. Les types de solvants

Les solvants sont divisés en deux parties :

 Les solvants polaires sont des solvants portant des atomes porteurs de charges électriques différentes plus ou moins marquées au sein de leurs molécules tels que les liaisons OH. Ce partage inéquitable des charges transforme le couple atomique en dipôle. Ils peuvent grâce à cela se lier plus ou moins fortement à des produits eux-mêmes porteurs de charges, comme les sels minéraux, les acides, les bases, certains composés métalliques, certains sels organiques

Ex : H₂O, acides, bases, alcools, cétones éthers de glycol ou amines

 Les solvants apolaires, lipophiles et hydrophobes sont des molécules qui présentent un partage égal d'électrons entre deux atomes ou en raison de la disposition symétrique des liaisons polaires. Ces solvants sont souvent volatils et présentent souvent des toxicités et des inflammabilités qui les rendent délicats voire impropres à l'usage courant. Les graisses, l'huile, l'essence sont non polaires et sont solubles dans les solvants apolaires.

Ex : Hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, halogénés ...

- Certains solvants présentent à la fois une partie polaire et une partie apolaire dans leur molécule. Ce sont des solvants amphiphiles ou tensio-actifs. Ils sont très fréquemment utilisés lorsqu'il faut dissoudre dans un milieu donné des produits incompatibles avec ce milieu (produits apolaires dans l'eau, produits polaires dans un solvant apolaire, tels que peintures ...). **Ex :** Éthers de glycol, stéarates. [10].

I.5. 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.6. Raffinat

Solution d'alimentation qui a perdu une partie ou la totalité de ses solutés par transfert dans l'autre phase, cette phase résiduelle est épuisée en soluté.

I.7. Extrait

Phase séparé (souvent organique) qui contient le ou les solutés extraits à partir de l'autre phase (raffinat).

I.8. Désextraction

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une 3ème phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique.

I.9. Paramètres de suivi

I.9.1. Le coefficient de partage

Le coefficient de partage « k » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat. Ce coefficient varie avec la nature des constituants en présence, leurs concentrations et la température. Il est peu influencé par la pression [11].

Y_B et X_B : sont les titres en soluté dans les deux phases extrait et raffinat respectivement.

$$k_B = \frac{Y_B}{X_B} \quad (\text{I.1})$$

Avec Y_B et X_B sont respectivement les teneurs (massiques ou molaires) en soluté de l'extrait et du raffinat. Les titres sont déterminés en fonction de la présence du solvant dans la phase considérée. Pour chaque valeur de k_B , on peut calculer Y_B connaissant X_B , et réciproquement.

La courbe $Y_B = f(X_B)$ est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases. Elle est dénommée diagramme de distribution (ou de partage) et présente l'une des formes de figure. Il est possible également de définir un coefficient de partage du diluant entre les deux phases :

$$k_A = \frac{Y_A}{X_A} \quad (\text{I.2})$$

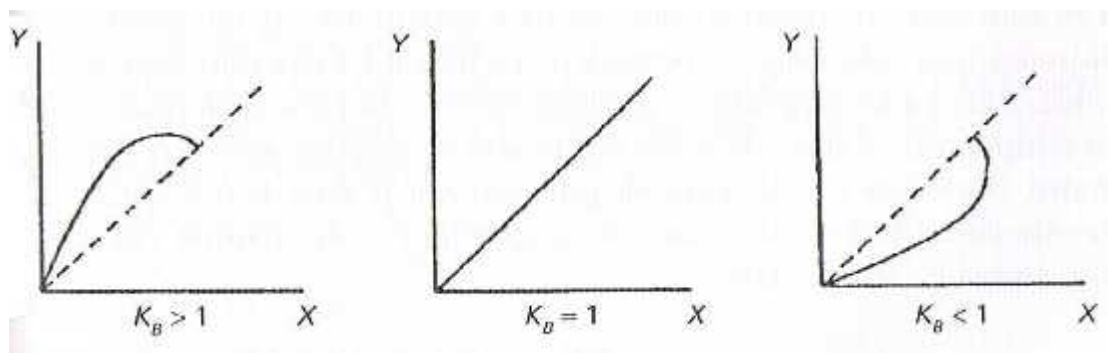


Figure (I.2) : courbes de partage ou de distribution.

I.9.2. Sélectivité :

On appelle sélectivité la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant [11].

Elle est obtenue de la même façon que le coefficient de distribution remplaçant les concentrations Y_B et X_B par les concentrations des phases sans solvant Y_B et X_B ces concentrations sont exprimées comme suit :

$$Y_B = \frac{Y_B}{Y_A + Y_B} \quad (\text{I.3})$$

$$X_B = \frac{X_B}{X_A + X_B} \quad (\text{I.4})$$

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

$$S = \frac{k_B}{k_A} = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \quad (\text{I.5})$$

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

$$k_B > k_A \text{ Donc } \beta > 1.$$

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

$$k_B < k_A \text{ Donc } \beta < 1.$$

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

I.9.3. Facteur de Séparation

Le facteur de séparation "S" est donné par la relation suivante :

$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad (\text{I.6})$$

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 autres par des facteurs de séparation satisfaisants.

I.10. Application industrielle de l'extraction liquide – liquide :

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation et de purification efficace et économique. Elle offre une alternative pour la récupération et l'élimination des différents ions métalliques contenus dans les effluents industriels.

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

Industrie pétrochimique

- Production des composés aromatiques.
- Séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatique.
- Purification de pétrole.
- Raffinage des huiles de graissage.
- Procédé d'alkylation.

Industrie chimique

- Synthèse des polymères, fibres, pesticides, herbicides.
- Concentration et purification des solutions diluées.
- Récupération des esters en utilisant l'alcool d'estérification comme agent d'extraction [12].

Industries pharmaceutiques et biotechnologique

- Séparation des composés thermosensibles ou instables telle la pénicilline.
- Récupérer des antibiotiques et vitamines dans des procédés de fermentation.
- Purification des produits génétiques.

Industrie nucléaire

- Traitement des déchets.
- Obtention des produits de haute pureté.
- Purification de l'uranium.
- Retraitement des combustibles usés.

Industries alimentaires

- extraction des lipides, de la caféine, des arômes.

Industrie métallurgique

- Récupération et purification des métaux.

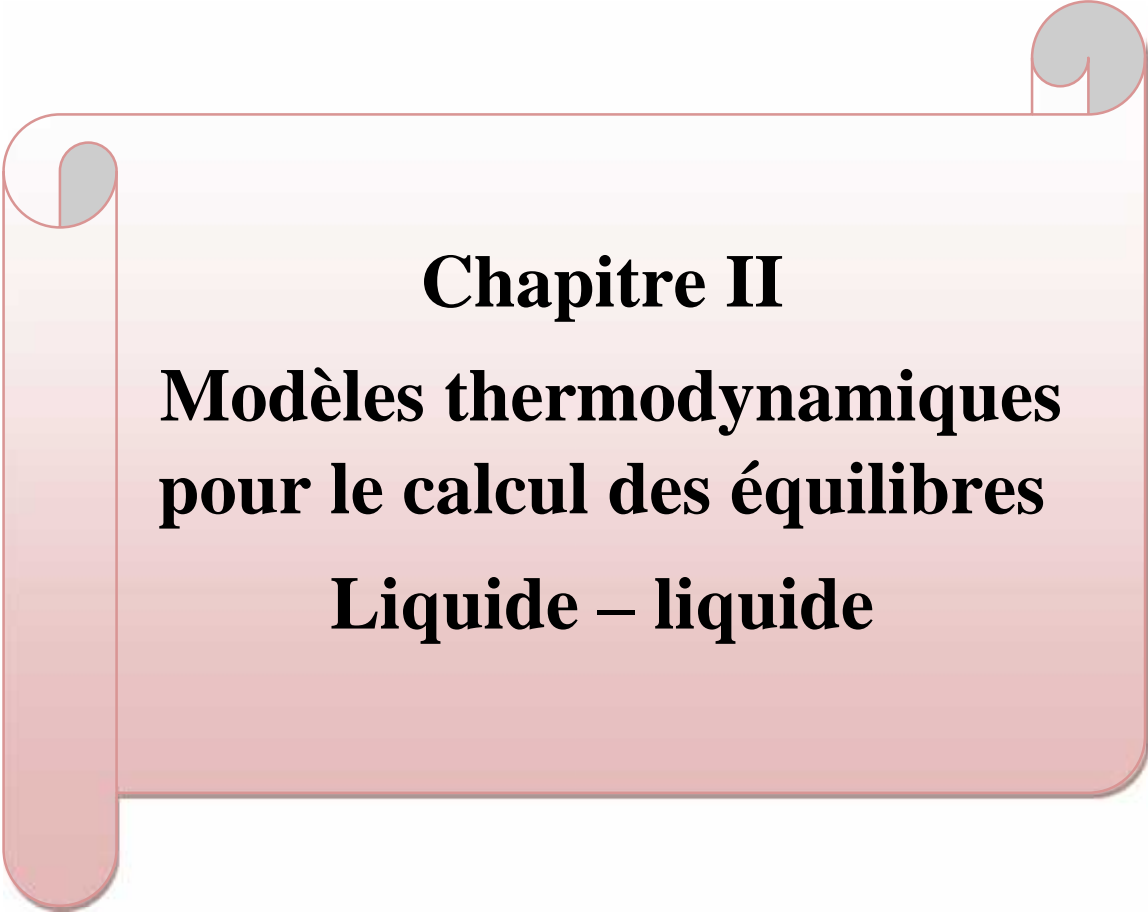
Industrie environnementale

- Traitement des eaux polluées.
- Recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface.

I.11.L'intensification de procédé d'extraction par solvant

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

- 1- L'extraction par fluide supercritique (EFS) ;
- 2- L'utilisation de garnissages structurés, pour accroître la capacité de l'extracteur ;
- 3- Des contacteurs à membranes permettant des rapports solvant/alimentation plus faibles ;
- 4- Utilisation des nouveaux solvants (liquides ioniques) ;
- 5- Utilisation des micro-extracteurs (faible volume/grande surface de contacte) ;
- 6- Une nouvelle modélisation du transfert de masse et de l'hydrodynamique basée sur la résolution de l'équation de bilan de population, pour prévoir les performances dans les colonnes à plateaux et à garnissage ;
- 7- Des nouveaux logiciels spécifiques se basent sur les méthodes de contribution de groupes, pour aider à la sélection du solvant ou pour la prédiction de l'équilibre entre phases (LL, LV, LLV, LS, LLS) [13].



Chapitre II
Modèles thermodynamiques
pour le calcul des équilibres
Liquide – liquide

II.1. Introduction

Dans l'extraction liquide-liquide, on est souvent face à un problème d'équilibres entre les deux phases, la modélisation de tels systèmes est un travail indispensable car elle nous permet d'avoir une représentation continue des données à l'équilibre et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. De plus, la modélisation nous permet de réduire le nombre de données expérimentales nécessaire à la conception des procédés industriels [14].

II.2. Équilibre liquide – liquide d'un système ternaire

Les équilibres liquide-liquide ternaire mettent en jeu trois constituants : diluant (A), soluté (B) et solvant (C). L'introduction du solvant dans le mélange soluté-diluant provoque l'apparition de deux phases liquide, la première riche en diluant qui l'on appelle raffinat, la seconde riche en solvant dite extrait.

II.2.1. Diagramme triangulaire

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté **A** et les deux constituants **B** et **S**, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux [15].

Chaque sommet représente un constituant pur **A**, **B** ou **S**. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0% et 100%) **A-B**, **B-S**, **A-S**.

Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire **A-B-S**. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que :

$$A\% + B\% + S\% = 100\%$$

II.2.2. Interpolation des lignes d'équilibre

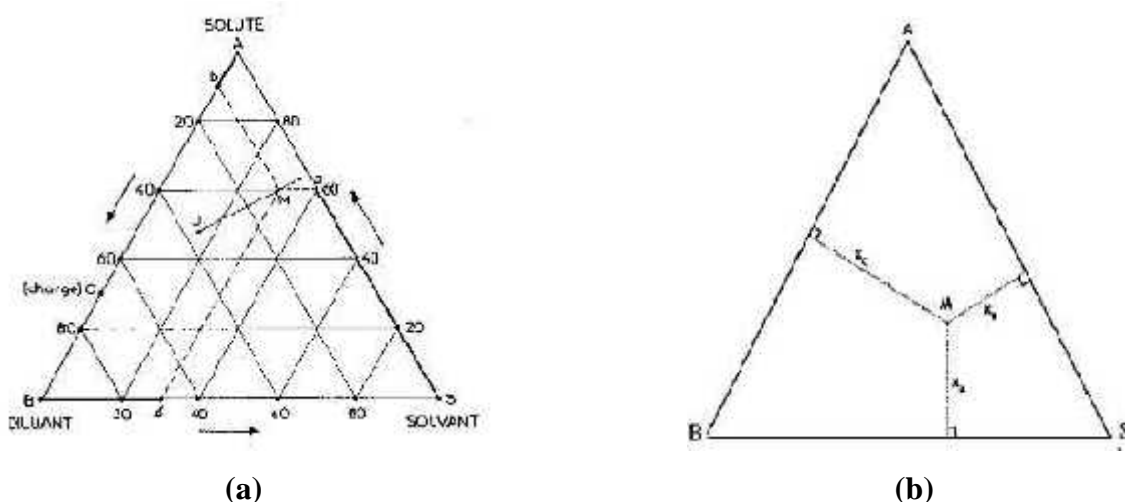


Figure (II.1) : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Cette représentation repose sur la propriété suivante des triangles équilatéraux : La somme des segments découpés sur les côtés par des parallèles à ceux-ci, à partir d'un point du triangle, est égale à un côté (Figure (II.1) où :

$$\overline{X_C} + \overline{X_S} + \overline{X_A} = \overline{AB} = \overline{BS} = \overline{SA}$$

On établit facilement que le mélange des solutions I et J donne une solution globale représentée par un point M situé sur IJ et tel que :

$$\frac{\overline{MI}}{\overline{MJ}} = \frac{J}{I}$$

Les coordonnées des points I et J précisent les compositions des solutions correspondantes, les lettres I et J représentent leurs quantités (en poids si les concentrations sont en % poids par exemple).

Il peut que le point M n'ait pas de signification physique, c'est-à-dire qu'il ne lui corresponde pas une phase homogène mais aucun traire un extrait E et un raffinat R en équilibre. D'après la règle des moments chimiques, on aura :

$$\frac{\overline{ME}}{\overline{MR}} = \frac{R}{E}$$

Et M R E seront à lignés ; c'est une ligne d'équilibre.

Dans le cas de la figure (II.1) les extraits et les raffinats t'endentent l'un vers l'autre quand leur teneur en soluté A croît ; les lignes d'équilibre raccourcissent pour et r ans former en un point critique (P_c) [16].

II.3. Rappels thermodynamiques sur les équilibres liquides – liquide :

II.3.1. Potentiel chimique et l'enthalpie libre

L'enthalpie libre ou énergie de Gibbs est une fonction d'état, extensive, dépend des variables suivantes : température, pression et nombre de mole [16] :

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

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

Où

H : enthalpie du système.

S : entropie du système.

T : température du système.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \tilde{\nu}_i dn_i \quad (\text{II.3})$$

On peut écrire :

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

Par comparaison, on retrouve :

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

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

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

Cette dernière expression est nommée le potentiel chimique μ_i qui représente la variation d'enthalpie libre du système ramenée à une mole du constituant i , à T , P , $n_j (j \neq i)$ constants, lorsque l'on ajoute une quantité infinitésimale de i .

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_i} = \sum_i n_i \tilde{\nu}_i \quad (\text{II.8})$$

La dérivée de cette expression est donnée :

$$dG = \sum_i n_i d\tilde{\nu}_i + \sum_i \tilde{\nu}_i dn_i \quad (\text{II.9})$$

Par identification avec l'expression de la différentielle de G (EqII.3) nous obtenons la relation :

$$-SdT + VdP = \sum_i n_i d\tilde{\nu}_i \quad (\text{II.10})$$

À température et pression constante, cette relation se simplifie en :

$$\sum_i n_i d\tilde{\nu}_i = 0 \quad (\text{II.11})$$

C'est la relation de **Gibbs Duhem**.

II.3.2. Condition d'équilibre liquide-liquide

À température et pression fixées, la condition d'équilibre entre phases se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système [17]. Une conséquence de cette condition est :

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

Considérant un mélange réparti entre deux phases liquides L^I et L^{II} , les variations élémentaires d'énergie de Gibbs de chaque phase sont liées aux potentielles chimiques de chaque constituant dans les deux phases :

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

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

$$\tilde{\mu}_i^I = \tilde{\mu}_i^{II} \quad (\text{II.14})$$

Compte tenu de l'expression (II.14), la condition d'équilibre peut être écrite à partir des fugacités :

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

Ou encore

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

L'activité étant reliée à la composition grâce au coefficient d'activité, l'expression devient :

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

II.3.3. Activité chimique et coefficient d'activité

Dans tous les cas, nous choisirons par convection d'exprimer le potentiel chimique du constituant fonction du potentiel chimique du même constituant dans l'état conventionnellement choisi en référence sous la forme [17] :

$$\tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{II.18})$$

Où on a défini l'activité du constituant dans sa phase, cette grandeur sans dimension a_i est a priori une fonction de la température et de la pression et de la composition chimique de la phase dans laquelle se trouve le constituant i , cette fonction dépend aussi de l'état de référence choisi.

Le coefficient d'activité définie par le rapport de l'activité du constituant i en phase liquide à sa fraction molaire, on peut écrire :

$$\tilde{\gamma}_i = \tilde{\gamma}_i^0 + RT \ln \left(\frac{a_i}{c_i} \right) \quad (\text{II.19})$$

$$\tilde{\gamma}_i = \tilde{\gamma}_i^0 + RT \ln \chi_i \quad (\text{II.20})$$

$$\chi_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (\text{II.21})$$

Où a_i : est l'activité globale de i .

c_i : est la fraction molaire du constituant i .

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

II.4. Les modèles de coefficient d'activité

La corrélation et la prédiction des données d'équilibre ont une importance majeure dans la conception des équipements de séparation dans l'industrie chimique. Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de développer des modèles thermodynamiques engendrant des méthodes assez fiables pour prendre en charge le cas des mélanges non-électrolytes à des températures et à des pressions ordinaires.

L'un des paramètres fondamentaux dans le calcul des équilibres de phases est le coefficient d'activité où un grand nombre de modèles ont été proposés pour son calcul, parmi ces modèles : le modèle NRTL, le modèle UNIQUAC et le modèle UNIFAC [18].

II.4.1. Modèle NRTL

Le modèle NRTL (Non Random Two Liquids) fut développé en 1968 par RENON et PRAUSNITZ. Ce modèle repose sur l'expression de l'énergie interne du mélange en fonction du concept de compositions locales. Ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule i sont réparties des molécules de même nature i mais également de nature différente j . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique : par exemple, des molécules

polaires auraient tendance à se regrouper et à exclure des molécules apolaires. Ainsi, une composition locale sera notée x_{ij} où j est le centre d'attraction.

Le coefficient d'activité s s'exprime par :

$$\ln X_i = \frac{\sum_j \dagger_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_i \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{ki} x_k} \left[\dagger_{ij} - \frac{\sum_r x_r \dagger_{rj} G_{rj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (\text{II.22})$$

Avec

$$\dagger_{ij} = \left(\frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right) = \left(\frac{\Delta g_{ij}}{RT} \right)$$

Où $g_{ij} = g_{ji}$ donc $\dagger_{ij} \neq \dagger_{ji}$

Et $G_{ji} = \exp(-r_{ji} \dagger_{ji})$

Où $r_{ji} = r_{ij} = r$

Δg_{ij} Est un paramètre ajustable représentant l'énergie d'interaction entre les espèces i et j , x_i est la fraction molaire du constituant i et Γ_{ij} est un paramètre empirique qui caractérise la tendance des espèces i et j à ne pas s'assembler aléatoirement.

La valeur du paramètre est généralement fixée, peut être égal à 0,2, 0,3 ou 0,5 selon les constituants du mélange.

II.4.2. Modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) développé par Abrams et Prausnitz (1975). Dans ce modèle l'expression de l'enthalpie libre d'excès est calculée par la somme du terme combinatoire qui tient compte de la taille et de la forme des molécules dans le mélange, et le terme résiduel qui prend en compte les interactions entre les molécules.

Elle s'écrit :

$$g^E = g^{E,comb} + g^{E,res} \quad (\text{II.23})$$

Avec

$$g^{E,comb} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\xi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \ln \left(\frac{\xi_i}{x_i} \right) \quad (\text{II.24})$$

$$g^{E,res} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j j_i^\dagger j_i \right) \quad (\text{II.25})$$

ξ_i et ${}_i j_i$ Les fractions de volume et de surface de la molécule i exprimées en fonction des paramètres structuraux r_i et q_i qui dépendent respectivement du volume et de la surface des molécules selon :

$$\xi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i} \quad (\text{II.26})$$

$${}_i j_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_i x_i} \quad (\text{II.27})$$

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

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.28})$$

Les paramètres r_i et q_i sont liés à la structure de la molécule. Ils sont obtenus à partir de la somme des paramètres de surface, R^k et de volume, Q^k de chaque groupement fonctionnel de la molécule :

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad (\text{II.29})$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (\text{II.30})$$

Où v_k^i est le nombre de groupements fonctionnels de type k dans la molécule i . Les paramètres R^k et Q^k sont obtenus à partir des volumes V_k et des surfaces A_k de Vander Waals (Bondi, 1964) ($R^k = V_k/15.17$; $Q^k = A_k/2.5$).

Les paramètres d'interaction sont calculés selon la relation suivante :

$$\dagger_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-A_{ij}}{RT}\right) \quad (\text{II.31})$$

$$u_{ij} - u_{ii} = \Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2 \quad (\text{II.32})$$

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

II.4.3. Modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC fut proposé par Fredenslund et prausnitz, en 1975. Son principe repose sur celui du modèle UNIQUAC, à savoir que l'enthalpie libre d'excès peut être décomposée en deux enthalpie libres : combinatoire et résiduelle. Cependant, les auteurs ont considéré des interactions entre des groupes au lieu de considérer des interactions entre les constituants, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupes.

Par exemple nous pouvons écrire, dans le cas de l'éthanol de formule C_2H_6O , qu'il est constitué des groupes : CH_3 , CH_2 et OH . Ainsi, dans le cadre d'un binaire par exemple, nous ne devons plus considérer une solution de deux composés mais une solution de groupes.

L'expression de l'enthalpie libre d'excès est identique à celle calculée par UNIQUAC pour la partie combinatoire (Eq II.24).

Concernant le terme résiduel pour le composé i , nous avons :

$$\ln x_i^{res} = \sum_k v_k^i \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i \right] \quad (\text{II.33})$$

$$\text{Où } \ln(\Gamma_k) = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m {}^m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{{}^m \Psi_{km}}{\sum_n {}^n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{II.34})$$

$$\text{Avec } {}^m m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (\text{II.35})$$

Où X_m est la fraction molaire du groupe m dans le mélange (à ne pas confondre avec la composition x_i du composé i).

$$X_m = \frac{\sum_j x_j v_{m,j}}{\sum_j x_j \sum_k v_{k,j}} \quad (\text{II.36})$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(\frac{-a_{mn}}{T}\right) \quad (\text{II.37})$$

Où a_m est le paramètre d'interaction entre les différents groupes présents dans le mélange.

II.5. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL

La prédiction des données d'équilibre entre phases liquides pour les systèmes étudiés par le modèle thermodynamique NRTL, nécessite la connaissance des paramètres d'interaction qui doivent être identifiés en utilisant les données d'équilibre expérimentales, selon la procédure classique qui consiste à minimiser une fonction objectif exprimée, pour le cas de ce travail, sous la forme suivante :

$$f = \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{N_c} w_{ijk} \left(x_{ki}^{cal} - x_{ki}^{exp} \right)^2 \quad (\text{II.38})$$

Où w_{ijk} est le facteur de poids du composant i de la phase j pour la droite d'équilibre k^{eme} , et x^{cal} et x^{exp} dénote les compositions calculées et expérimentales, respectivement.

II.6. Prédiction des équilibres ternaires (RMSD)

La qualité de prédiction est habituellement mesurée par la déviation moyenne ou **Root Mean Square Déviation (RMSD)** qui définit comme suivante [18] :

$$rmsd = \sqrt{\frac{f}{N_p N_b N_c}} \quad (\text{II.39})$$

Où N_p , N_b et N_c sont le nombre de : phases, conoïdales et constituants respectivement.



Chapitre III

Partie Expérimental

Ce chapitre présente tous les résultats d'équilibre liquide-liquide obtenus expérimentalement pour les deux systèmes ternaires utilisant différentes représentations graphiques ainsi que leurs discussions.

III.1. Procédure expérimentale

III.1.1. Produits chimiques utilisés

III.1.1.1. Acide propanoïque

L'acide propanoïque (venant du grec "pion" voulant dire "gras") est un acide carboxylique saturé à 3 atomes de carbone à utilisation médicale ou en arôme parfumant. Cet acide se présente sous la forme d'un liquide incolore, corrosif et à l'odeur désagréable. Il est miscible à l'eau mais peut être relégué par simple ajout de sel [19].

Propriétés physico-chimiques :

Tableau (III.1) : Les propriétés physico-chimiques de l'acide propanoïque.

caractéristiques	Valeurs
Formule générale	$C_3H_4O_2$
Masse molaire	$72,0627 \pm 0,0033$ g/mol
Etat Physique	Liquide
T° ébullition	14 °C
Masse volumique	$1,05$ g·cm ⁻³

III.1.1.2. 1-butanol

Le butan-1-ol est un alcool primaire qui est le butane dans lequel un hydrogène de l'un des groupes méthyle est substitué par un groupe hydroxy. Il est produit en petites quantités chez l'homme par les microbes intestinaux. Il a un rôle de solvant portique, de métabolite humain et de métabolite de souris. C'est un alcool primaire et un alcool alkylique. On le trouve naturellement dans de nombreux aliments et boissons [20].

Propriétés physico-chimiques :

Tableau (III.2) : Les propriétés physico-chimiques de 1-butanol.

caractéristiques	Valeurs
Formule générale	$C_4H_{10}O$
Masse molaire	$74,1216 \pm 0,0042$ g/mol
Etat Physique	Liquide
T° ébullition	117 °C
Solubilité	dans l'eau à 20 °C : 77 g·l ⁻¹
Masse volumique	0.8 g·cm ⁻³

III.1.1.3. Alcool isoamylique

Le 3-méthylbutan-1-ol est un alcool primaire parfois appelé alcool isoamylique et pouvant servir dans une réaction d'estérification avec l'acide acétique afin de donner de l'acétate d'isoamyle ou arôme synthétique de banane [21].

Propriétés physico-chimiques :

Tableau (III.3) : Les propriétés physico-chimiques de l'alcool isoamylique.

caractéristiques	Valeurs
Formule générale	$C_5H_{12}O$
Masse molaire	$88,1482 \pm 0,0051$ g/mol
Etat Physique	Liquide
T° ébullition	132 °C
Solubilité	30 g·l ⁻¹ (eau, 20 °C)
Masse volumique	0.8 g·cm ⁻³

III.1.2. Matériels utilisés



Bécher



ampoule de décantation



pipette



Agitateur



Tube support



Balance électrique



réfractomètre

III.1.3. Mode opératoire

La mesure expérimentale de l'équilibre liquide-liquide doit réaliser deux choses :

- Il faut localiser la position de la courbe de solubilité ;
- Il faut déterminer la composition des phases coexistâtes, qui situent les extrémités des droites d'équilibre.

Pour construire les courbes binodales ou les isothermes de la solubilité en utilisant la méthode du « Cloud Point » (point trouble) décrite par Lécher et Siswana. Les droites d'équilibres ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction décrite par Briggs et Comings.

III.1.3.1. Détermination de la courbe de solubilité

La construction de la courbe de solubilité se fait en deux parties. Dans la première partie, on doit préparer 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 titre 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 la présence des deux phases), et on note le volume de solvant versé. Et on mesure l'indice de réfraction (n_D) des nouveaux mélanges à l'aide d'un réfractomètre.

Dans la deuxième partie, 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 :

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

Où x_i : La fraction massique du constituant (i).

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

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

L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (III.4, III.5) :

Tableau (III.4) : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau + acide propanoïque + 1-butanol)

x_{eau}	$x_{\text{acide propanoïque}}$	$x_{1\text{-butanol}}$	N_D
0,2079	0.0253	0,7668	1,3848
0,2276	0.0787	0,6937	1,3834
0,2575	0.1486	0,5939	1,3816
0,3203	0.2000	0,4797	1,3787
0,3673	0.2335	0,3992	1,3757
0,5173	0.2191	0,2636	1,3669
0,6961	0.1600	0,1439	1,356
0,8330	0.0986	0,0684	1,3456
0,9094	0.0313	0,0593	1,3409

Tableau (III.5) : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau + acide propanoïque + alcool isoamylique)

x_{eau}	$x_{\text{acide propanoïque}}$	$x_{\text{alcool isoamylique}}$	N_D
0,9546	0.0092	0,0362	1,334
0,8823	0.0969	0,0208	1,3403
0,7884	0.1899	0,0217	1,3486
0,6481	0.2780	0,0739	1,3588
0,5130	0.3369	0,1501	1,368
0,3562	0.3743	0,2695	1,376
0,2731	0.3621	0,3648	1,379
0,2151	0.3141	0,4708	1,3885
0,1637	0.2525	0,5838	1,392
0,1398	0.1731	0,6871	1,394
0,1134	0.0915	0,7951	1,397
0,1196	0.0146	0,8658	1,3995

Les courbes d'étalonnage sont construites à partir des données expérimentales obtenues précédemment, en traçant la variation de l'indice de réfraction en fonction des fractions massiques du diluant et du solvant pour chaque système. Ces courbes seront utilisées pour la détermination des droites d'équilibre.

L'ensemble des résultats est représenté par les figures suivantes :

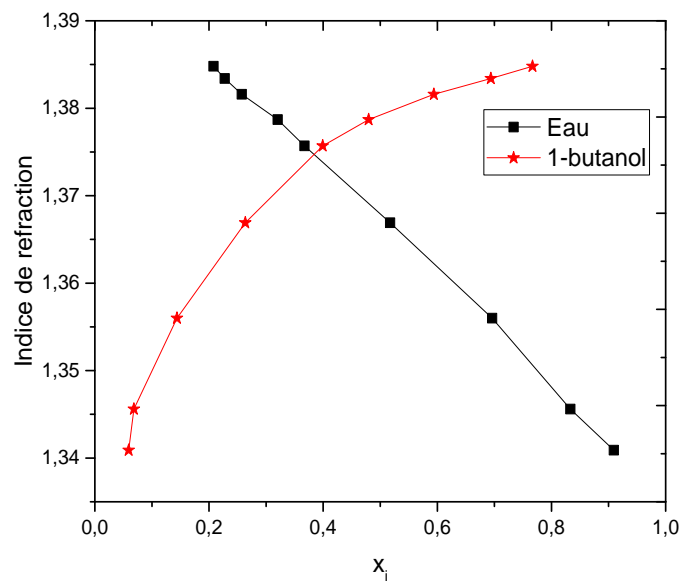


Figure (III.1) : Courbe d'étalonnage du système (Eau + acide propanoïque + 1-butanol)

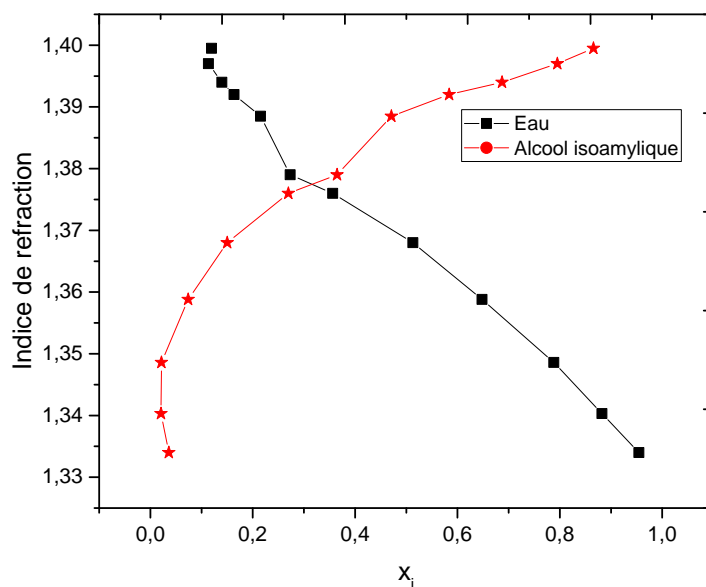


Figure (III.2) : Courbe d'étalonnage du système (Eau + acide propanoïque + alcool isoamylique)

III.1.3.2. Détermination des droites d'équilibres

Des quantités connues de solvant (Butanol-1 ou alcool isoamylique), de l'eau et de soluté sont bien déterminées et mélangées dans un bécber à une température constante de 301.15 K Le mélange est agité pendant 2 heures pour assurer le contact intime entre les phases. L'équilibre

thermodynamique est réalisé en laissant le mélange au repos pendant 24 heures. Les deux phases sont alors séparées par décantation.

Des échantillons de la phase organique et de la phase aqueuse sont soumis à la mesure de l'indice de réfraction.

Les différentes étapes précédentes sont rassemblées dans la figure suivante :



III.2. Résultats et discussions

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide des deux systèmes ternaires (eau +acide propanoïque + 1-butanol) et (eau +acide propanoïque + alcool isoamylique) à 301.15 K.

III.2.1. Système (eau +acide propanoïque + 1-butanol)

a) *Courbe de solubilité :*

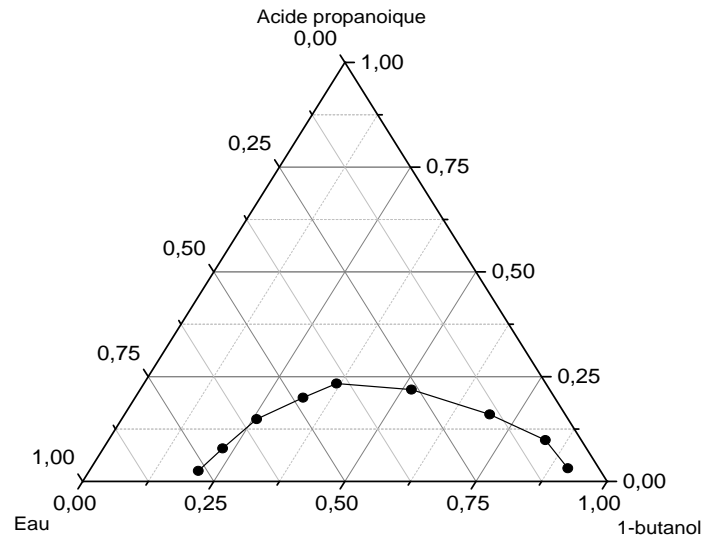


Figure (III.3) : Courbe de solubilité du système (eau +acide propanoïque + 1-butanol) à T= 301.15 K.

b) **Droites d'équilibre**

Tableau (III.6) : Données d'équilibre (tie-line) du système (eau +acide propanoïque + 1-butanol).

Raffinat			Extrait		
X_{eau}	$X_{\text{acide propanoïque}}$	$X_{\text{1-butanol}}$	X_{eau}	$X_{\text{acide propanoïque}}$	$X_{\text{1-butanol}}$
0,9094	0,0313	0,0593	0,2212	0,0629	0,7159
0,8914	0,0474	0,0612	0,2395	0,1024	0,6581
0,8541	0,0826	0,0633	0,2575	0,1487	0,5938
0,8172	0,1047	0,0781	0,2722	0,1671	0,5607
0,7371	0,1427	0,1202	0,3203	0,2000	0,4797

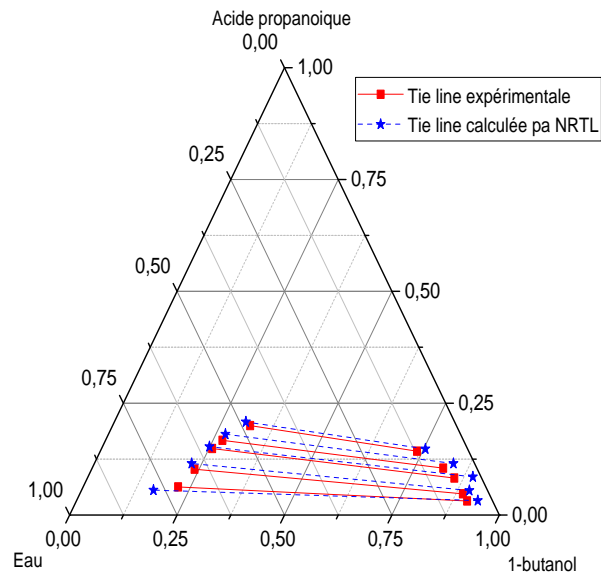


Figure (III.4) : les données d'équilibres (tie – line) du système (eau +acide propanoïque + 1-butanol).

III.2.2. Système (eau + acide propanoïque + alcool isoamylique)

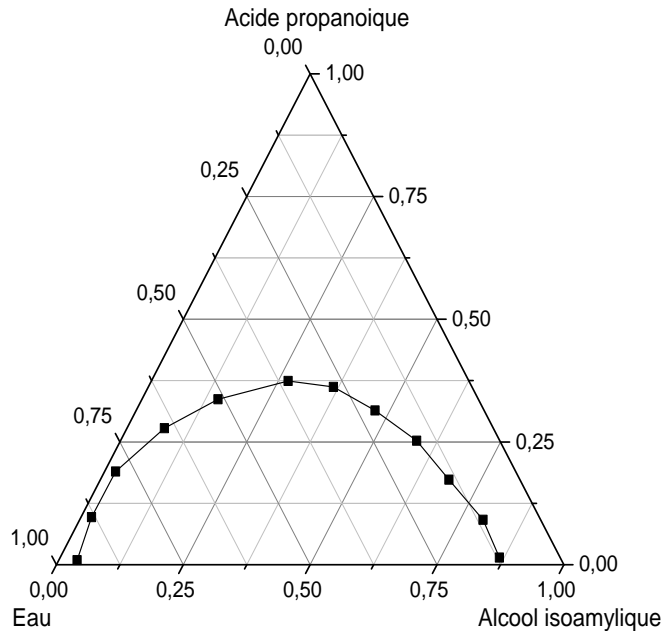
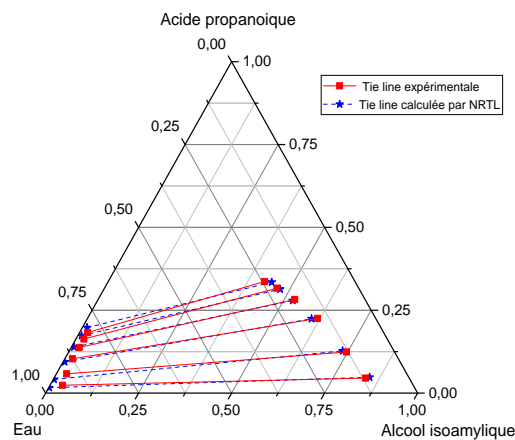


Figure (III.5) : Courbe de solubilité du système (eau +acide propanoïque + alcool isoamylique) à $T= 301.15 \text{ K}$

b) Droites d'équilibre

Tableau (III.7) : Données d'équilibre (tie-line) du système (eau + acide propanoïque + alcool isoamylique).

Raffinat			Extrait		
X_{eau}	$X_{\text{acide propanoïque}}$	$X_{\text{alcool isoamylique}}$	X_{eau}	$X_{\text{acide propanoïque}}$	$X_{\text{alcool isoamylique}}$
0,8376	0,0454	0,1170	0,0337	0,0236	0,9427
0,7469	0,1242	0,1289	0,0277	0,0579	0,9144
0,6181	0,2253	0,1566	0,0207	0,1034	0,8759
0,5284	0,2825	0,1891	0,0217	0,1377	0,8406
0,4637	0,3166	0,2197	0,0215	0,1630	0,8155
0,4207	0,3367	0,2426	0,0214	0,1828	0,7958

**Figure (III.6) :** Les données d'équilibres (tie – line) du système (eau + acide propanoïque + alcool isoamylique).

Les diagrammes d'équilibre liquide-liquide observés dans les Figures ci-dessus sont de type I [22], avec l'un des mélanges binaires qui présente une lacune de miscibilité.

III.2.3. Paramètres de suivi

Pour montrer la sélectivité, l'efficacité et le pouvoir des solvants (1-butanol et alcool isoamylique) à extraire l'acide propanoïque à partir de l'eau. On doit calculés les coefficients de distribution (D_i) pour l'acide propanoïque et pour l'eau, ainsi que le facteur de séparation (S).

Les coefficients des distributions et les facteurs de séparations pour chaque système sont résumés dans le tableau (III.8) et sont également représentés dans les figures (III.7) et (III.8).

Tableau (III.8) : Valeurs des coefficients de distribution (D_1) et (D_2) et le facteur de séparation S pour les systèmes étudiés.

Systèmes ternaires	D_1	D_2	S
Eau +AP + 1-butanol	0,24325	2,00904	8,25912
	0,26868	2,16034	8,0406
	0,30144	1,79989	5,97097
	0,33309	1,59599	4,79148
	0,43454	1,40154	3,22537
Eau+ AP +alcool isoamylique	0,12411	1,92373	15,49999
	0,14097	2,14508	15,21691
	0,17879	2,17892	12,18719
	0,22496	2,05156	9,11974
	0,26941	1,94233	7,2097
	0,30485	1,8419	6,04199

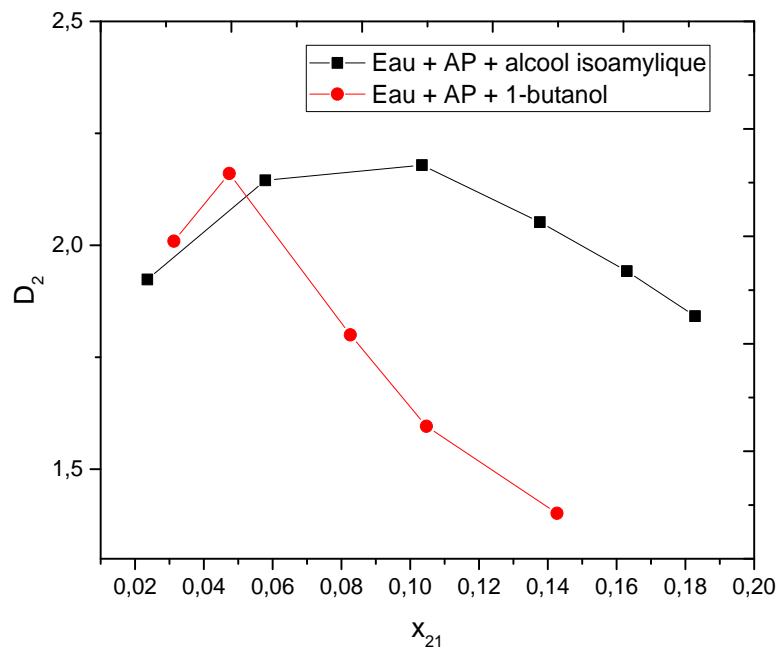


Figure (III.7) : Courbe de coefficient de distribution.

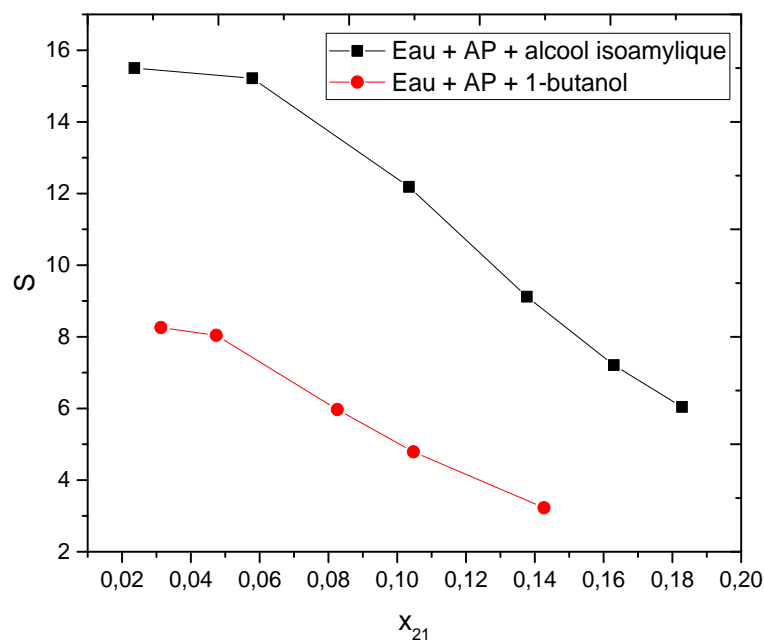


Figure (III.8) : Courbe du facteur de séparation.

D'après la Figure (III.8) et le Tableau (III.8), on note que toutes les valeurs du facteur de séparation obtenus sont supérieures à 1, ce qui signifie que l'extraction de l'acide propanoïque par les deux solvants (1-butanol et l'alcool isoamylique) est possible. Ainsi, on constate que le

solvant (alcool isoamylique) a un facteur de séparation plus élevé que 1-butanol, et peut servir comme un solvant approprié pour l'extraction de l'acide propanoïque à partir de l'eau.

III.2.4. Fiabilité des données expérimentales

La fiabilité des données expérimentales des droites d'équilibre obtenues (tie-line) peut être confirmée par l'application des trois corrélations, corrélation de Hand [23], d'Othmer-Tobias [24] et de Bachman-Brown. Ces trois corrélations sont données par les équations suivantes :

$$\ln \left[\frac{x_{21}}{x_{11}} \right] = A + B \ln \left[\frac{x_{23}}{x_{33}} \right] \quad (\text{III.1})$$

$$\ln \left[\frac{1-x_{33}}{x_{33}} \right] = C + D \ln \left[\frac{1-x_{11}}{x_{11}} \right] \quad (\text{III.2})$$

$$\left(\frac{x_{33}}{x_{11}} \right) = E + F(x_{33}) \quad (\text{III.3})$$

Où x_{11} et x_{21} sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide propanoïque dans la phase aqueuse respectivement, tandis que x_{23} et x_{33} sont les fractions massiques de l'acide propanoïque et solvant dans la phase organique respectivement. A , B , C , D , E et F sont les paramètres des corrélations de *Hand*, d'*Othmer-Tobias* et de *Bachman-Brown* respectivement

L'estimation de ces paramètres est réalisée à l'aide de logiciel de graphisme et de régression (Origine 2015). Les valeurs de ces paramètres de chaque modèle ainsi le facteur de régression (R^2) obtenus sont rapportés dans le tableau (III.9).

Tableau (III.9) : Coefficient des corrélations et facteur de régression (R^2) pour chaque système.

Corrélations Systèmes	Hand	Othmer-Tobias	Bachman-Brown
Eau +acide propanoïque + 1-butanol	A= -0.7180 B= 1.1266 $R^2= 0.9787$	C= 0.8921 D= 0.7559 $R^2= 0.9719$	E= -0.0342 F= 1.2662 $R^2= 0.9516$
Eau +acide propanoïque +alcool isoamylique	A= -1.2955 B= 0.8203 $R^2=0.9999$	C= 2.1699 D= 1.3645 $R^2= 0.9995$	E= 0.1687 F= 0.8643 $R^2= 0.9993$

Les trois modèles de corrélations sont représentés graphiquement dans les figures (III.9, III.10 et III.11) pour les systèmes étudiés.

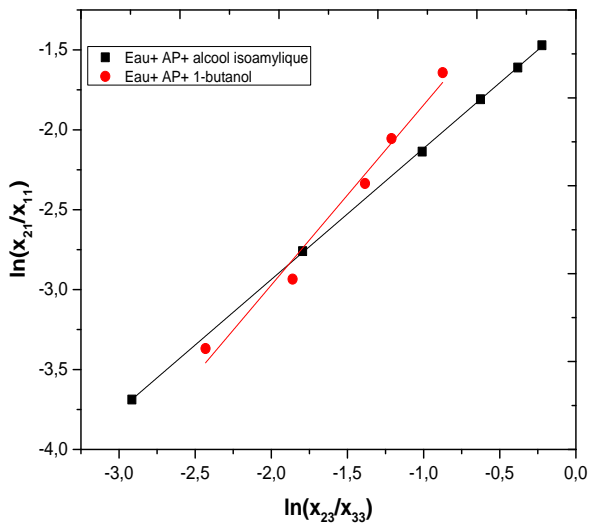


Figure (III.9) : Corrélation de Hand.

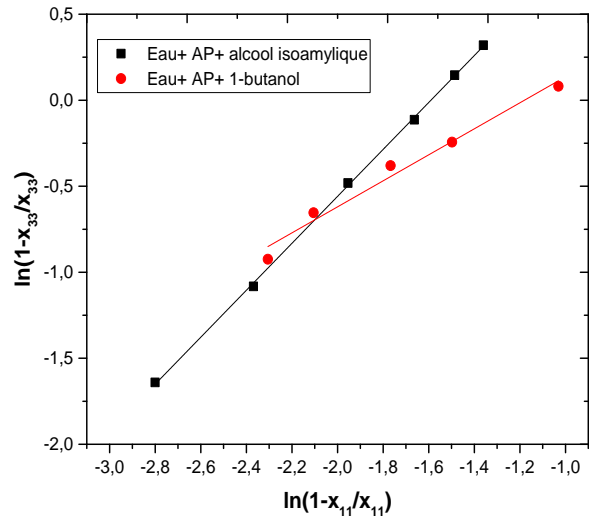


Figure (III.10) : Corrélation d'Othmer-Tobias.

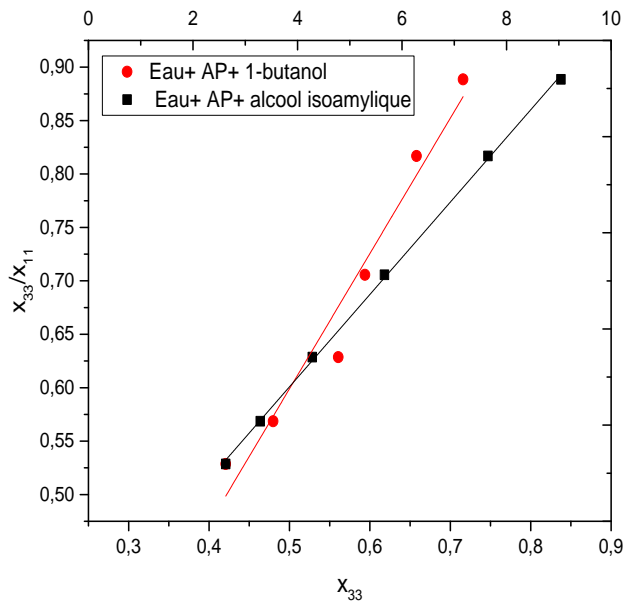


Figure (III.11) : Corrélation de Bachman-Brown.

D'après les valeurs du facteur de régression(R^2) montrés dans le tableau (III.9) et les figures (III.9, III.10 et III.11), il peut être conclu que les données d'équilibre liquide-liquide obtenus sont fiable.

III.2.5. Résultats théoriques

III.2.5.1. Estimation des paramètres d'interaction pour les systèmes ternaires

Dans ce travail, les données de l'équilibre d'extraction liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide propanoïque + 1-butanol) et (eau + acide propanoïque + alcool isoamylique) sont obtenues à partir d'observations expérimentales. Les résultats expérimentaux seront analysés et utilisés pour la détermination des paramètres d'interaction du modèle thermodynamique NRTL.

Pour comparaison, nous avons tracé dans les mêmes figures précédentes (III.4) et (III.6) nos données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle NRTL, où on constate une très bonne concordance, ce qui démontre la capacité du modèle NRTL à calculer les données d'équilibre de phases des systèmes étudiés.

Les valeurs de RMSD et les paramètres d'interaction optimaux pour le modèle NRTL sont résumées dans le tableau (III.10) :

Tableau (III.10) : Valeurs des paramètres d'interactions binaire et RMSD des systèmes ternaires.

Systèmes ternaires	i-j	A _{ij}	A _{ji}	RMSD (%)
Eau + AP + 1-butanol	1-2	2.3533	- 0.2213	2.81
	1-3	0.8107	0.0822	
	2-3	- 0.9159	- 0.8266	
Eau + AP + alcool isoamylique	1-2	3.0894	-0.5556	1.12
	1-3	-0.0680	2.3371	
	2-3	3.5772	0.0560	

Les valeurs de **RMSD** pour le modèle **NRTL** était inférieure à 2.81%, ce qui confirme la fiabilité des résultats expérimentaux.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide propanoïque +1-butanol), (eau +acide propanoïque +alcool isoamylique) à température constante **301.15 K**.

Les corrélations **Othmer-Tobias**, **Hand** et **Bachman-Brown** 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 **2,81%**.

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

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Guor-Shiarn SHYU, Studies of methods used in phase equilibrium calculations, Phd Thesis, Texas A & M University (1995).
- [2] Jens m. Sorensen et al., Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and Prediction, Fluid Phase Equilibria, 3, (1979), 47-82.
- [3] https://www.researchgate.net/profile/Touhami_Lanez/publication/237144626_Simulation_du_rendement_dans_une_extraction_liquide-liquide/links/00b7d52bcc29683ad2000000/Simulation-du-rendement-dans-une-extraction-liquide-liquide.pdf
- [4] Lo, T.C. Baird M.H.I, and Hanson, C., Hand book of Solvent Extraction, John Wiley & Sons, New York, NY USA, 1983.
- [5] Derouiche chaima. Hebbel kharfia. <<étude expérimentale l'équilibre thermodynamique des système ternaires eau -alcool – solvant >> mémoire de master pétrochimie. El-oed. Université Echahid Hamma Lakdhar-EL-Oeud
- [6] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Solvant>
- [7] Archerw. L. Industrial solvents Hand book. Marcel de ker, New York, 1996.
- [8] D. Bégin, M. Gerin. Les grandes familles de solvants organiques utilisation et aspects physico-chimiques.
- [9] <https://www.maxicours.com/se/cours/principe-de-l-extraction-par-un-solvant>
- [10] Belfar Sabah Bida Djihad Meriem<< Étude expérimentales et corrélation des systèmes Ternaire>> Mémoire de master raffinage et technologie des hydrocarbures. Ouargla. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [11] Azzedine Bouraqadi Idrissi, Extraction par solvant : Étude et modélisation du Système Tributylphosphate-Acides Monocarboxyliques. Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [12] M. MAES, « Les résidus industriels, traitement, valorisation, législation », Tome II, 23, Ed. Technique et Documentation, 1977.
- [13] labed. N, « Expérimentation et modélisation des équilibres entre les phases liquides (Application de l'équation NRTL) », thèse de Doctorat en sciences en chimie industrielle. Université Mohamed Khider – Biskra, 2018
- [14] A. Merzougui, « Étude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane + Toluène + Aniline », mémoire de Magistère, Biskra. Université de Biskra, 2010.

- [15] M. Rouaiguia Samia. Polycopie de cours pour les masters génie des procédés-génie chimique (extraction liquide-liquide) (université 08 mai 1945 Guelma)
- [16] S.I. Sandler. Models for thermodynamic and Phase Equilibria Calculations. Marcel Dekker Inc. New York. Etats-Unis. 1994
- [17] S. Ghizellaoui, « Étude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique liquide-liquide ». Constantine. Thèse Doctorat, Université de Constantine, 2012.
- [18] Timedjehdine. M, « Etude expérimentale et modélisation des systèmes (eau + acide carboxylique +solvants) », thèse de Doctorat en chimie industrielle. Université Mohamed Khider – Biskra, 2016.
- [19] https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_propano%C3%AFque
- [20] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Butan-1-ol>
- [21] <https://fr.wikipedia.org/wiki/3-M%C3%A9thylbutan-1-ol>
- [22] R.E. Treybal, Liquid Extraction. 2nd ed. 1963, New York: McGraw-Hill
- [23] D.B. Hand, Dimeric distribution, J. Phys. Chem. 34: 1961-2000, 1930.
- [24] D.F. Othmer, R.E. White, E. Trueger, Liquid-liquid extraction data, Ind. Eng. Chem. 33: 1240-1248, 1941.