

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Etude expérimental de l'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire (Eau-Acide carboxylique-Solvant)

Présentée par :
Mezerguene Linda

Devant le jury composé de :

Président : Pr.HASSEINE Abdelmalek
Encadreur : Dr. LAIADI Djemoui
Examineur : Dr.MERZOUGUI Abelkrim

Promotion Juin 2015

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. Laiadi Djemoui** enseignant à l'université de Biskra 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. Hasseine Abd Elmalek** pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette mémoire. Ainsi que Monsieur **Dr. Merzougui Abdelkrim** 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 chimie industrielle et un très grande merci pour Monsieur **Bacha Oussama**.*

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

Mercie à tous.

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
 <i>Chapitre I : L'équilibre liquide-liquide</i>	
I.1. L'équilibre liquide-liquide	3
I.2. Miscibilité de phases	3
I.3. Représentation des mélanges sur le diagramme ternaire	3
I. 3.1.Types de diagramme	3
I.3.2. Lecture des diagrammes ternaires	4
I.3.3. Règle des mélanges (relation barycentrique ou règle des segments inverses)	7
I.4. Influence de la température et de la pression sur les diagrammes	8
I.5. Paramètres d'équilibres	8
I.5.1. Le coefficient de distribution ou de partage	8
I.5.2. Sélectivité	9
I.5.3. Facteur de Séparation	9
I.6. Calcul des équilibres liquide-liquide	10
I.7. Les modèles de coefficient d'activité	11
I.7.1. L'équation de NRTL (Non Random Tow Liquids)	11
I.7.2 L'équation UNIQUAC (Universalb Quasichemical Activity coefficient)	12
I.7.3. Contributions de groupes : équation UNIFAC	13
 <i>Chapitre II : Procédure expérimentale</i>	
Introduction	16
II.1 Produits chimiques utilises	16
II.2. Matériels	19
II.3. Techniques expérimentales	19

II.3.1. Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires	19
II.3.2. Construction des droites d'équilibres (Tie-line) pour les systèmes ternaires	20

Chapitre III : Résultats et discussions.

III.1. Les systèmes ternaires	24
a- Eau + acide lactique + alcool isoamylique	24
b- Eau + acide formique + alcool isoamylique	25
c- Eau + acide lactique + éthyle acétate	25
d- Eau + acide formique + éthyle acétate	26
III.1.1 comparaison entre les systèmes ternaires pour les deux solvants	27
III.1.2. Paramètres de suivi	27
III.1.3. La sélectivité	28
III.1.4. fiabilité des données expérimentales	29
III.1.4.1. Corrélation d'Othmer-Tobias	29
III.1.4.2. Corrélation de Hand	29

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexe

Introduction
Générale

Introduction générale

Le besoin de séparer des mélanges est plus en plus important dans les industries des procédés. Avec l'intérêt croissant porté aux matières et aux carburants de la substitution, couplée à la nécessité de lutter contre la pollution de l'environnement et de recycler les produits, la diversité des types de séparation qui doivent être réalisés s'est considérablement élargie. Parmi les procédés de séparation, les plus utilisés c'est l'extraction.

Par le fait que l'extraction nécessite l'utilisation d'un solvant, cette opération peut être considérée comme étant plus complexe que la distillation, pour cette dernière, le système le plus simple est un mélange binaire ; en extraction, c'est un mélange ternaire.

L'extraction est utilisée lorsque la séparation ne peut être réalisée par distillation. Sa fréquence d'utilisation est largement plus faible, malgré sa complexité, l'extraction offre cependant des avantages par rapport à la distillation dans nombres d'application.

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide carboxylique + solvant)

Notre travail est réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale, comprend les trois chapitres suivants :

Le chapitre (I), sera consacré sur l'étude de l'équilibre liquide-liquide et aussi les modèles thermodynamique

Le chapitre (II), présente la technique expérimentale utilisée pour l'étude des systèmes ternaires

Enfin, le dernier chapitre comporte les résultats obtenus et leurs discussions.

Chapitre I :

L'EQUILIBRE

LIQUIDE-LIQUIDE

I.1. 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. [1]

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 les solvant polaire.[2]

I.2. Miscibilité de phases

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

Les équilibres liquide-liquide sont sélectifs : dans un mélange ternaire qui se sépare en deux phases liquides, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaires que nous venons d'évoquer et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité. [3]

I.3. Représentation des mélanges sur le diagramme ternaire

I. 3.1.Types de diagramme

A température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépende de la solubilité réciproque des constituants de mélange ternaire pris deux à deux. On a les types de mélange suivant (figure (I.1)) :

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

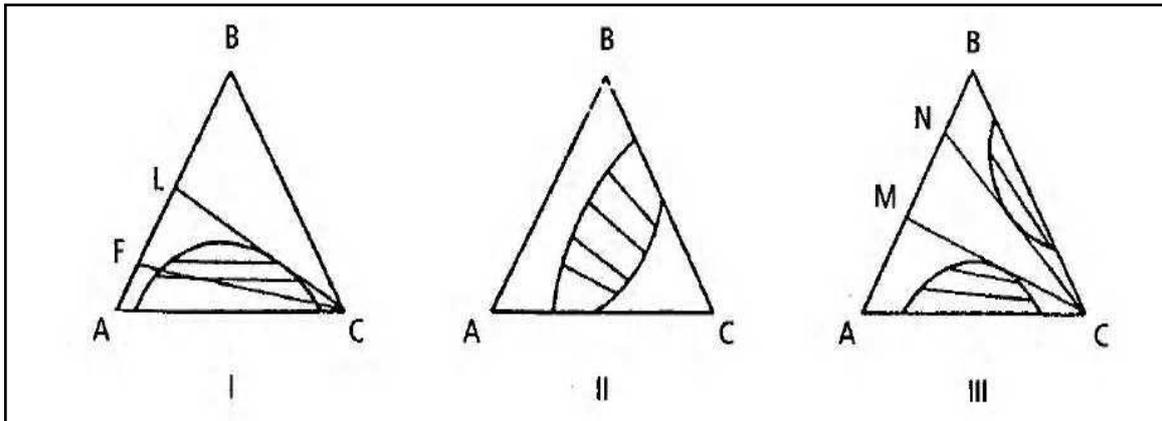


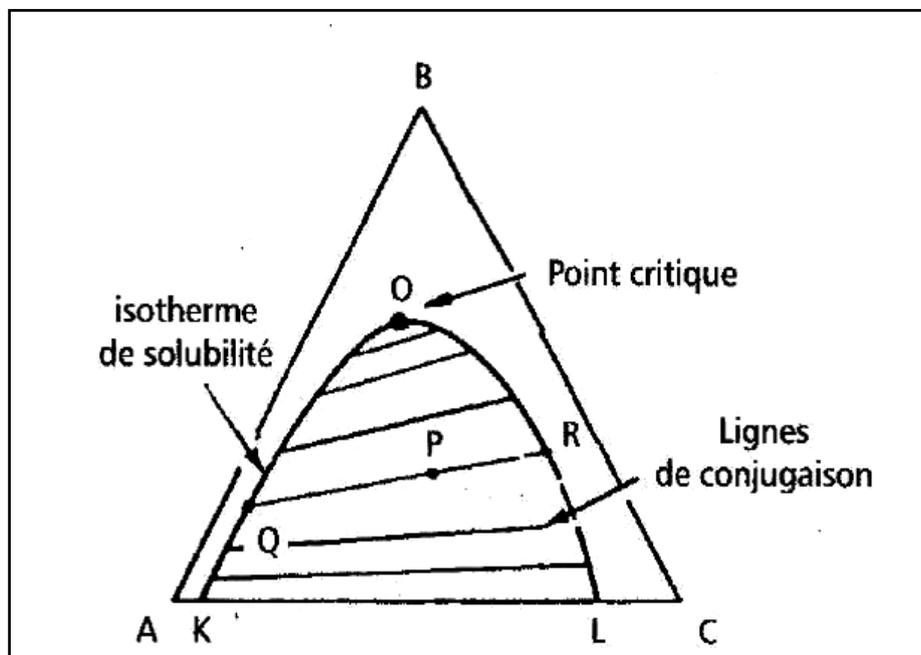
Figure (I.1) : Type de systèmes ternaires.

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions, le système est inutilisable en extraction liquide-liquide.

*Le cas le plus fréquent, le diagramme de type I, sera considéré dans ce qui suit.

*Pour représenter le système, on utilise un diagramme isotherme étant donné que la solubilité varie avec la température et très peu avec la pression.

*Sur le diagramme de la figure (I. 2), B est miscible en toutes proportions avec A et C, mais A et C ne sont pas totalement miscibles. [4]



Figure(I.2):Diagramme isotherme ; d'un des mélanges binaires présente lacune de miscibilité.

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

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

La représentation d'un système à quatre constituants exige un diagramme spatial, par exemple tétraédrique. Pour les systèmes à plus de quatre constituants, une représentation graphique complète devient très difficile. En pratique, dans la plupart des cas, il est possible de grouper ces constituants selon leurs propriétés chimiques et de considérer le mélange complexe comme un mélange de groupes dont le nombre est limité, ce qui permet de se ramener à des systèmes ternaires. [5]

I.3.2. Lecture des diagrammes ternaires

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

Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0% et 100%) A-B, B-C, A-C. chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $\%A + \%B + \%C = 100\%$. La figure suivante rappelle les règles de lecture du diagramme :

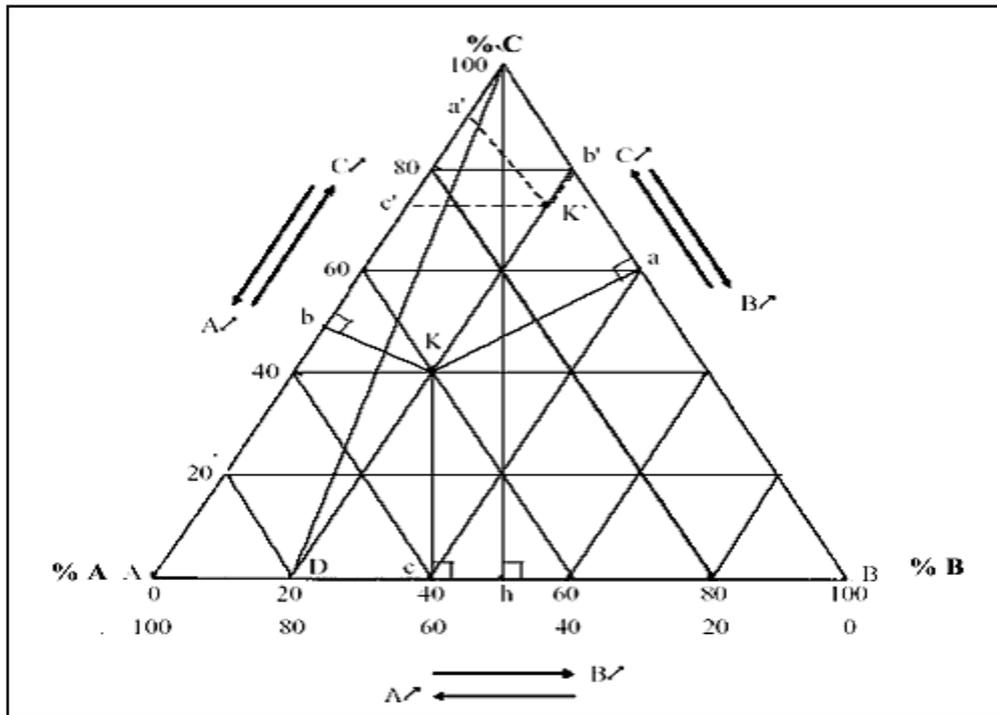


Figure I-3- : principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

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

1-Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux cotés $K_a+K_b+K_c$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC. La hauteur Ch représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100% de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3-Le point D représente un binaire contenant 80% de A et 20% de B. Si à ce binaire on rajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC. Lorsque la quantité de C augmentera, le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C. En tout point de la droite la proportion AB restera inchangée et égale à 4. [6]

I.3.3. Règle des mélanges (relation barycentrique ou règle des segments inverses)

Considérons un mélange ternaire (A + B + C) de masse R qui est mélangée à un mélange ternaire (A + B + C) de masse E mais de composition distincte. Le point M représentatif du ternaire (A + B + C) final a une composition intermédiaire entre R et E qui se situe graphiquement en un point de la droite RE dont on peut déterminer la position en écrivant les bilans massiques à l'aide de la figure suivant :

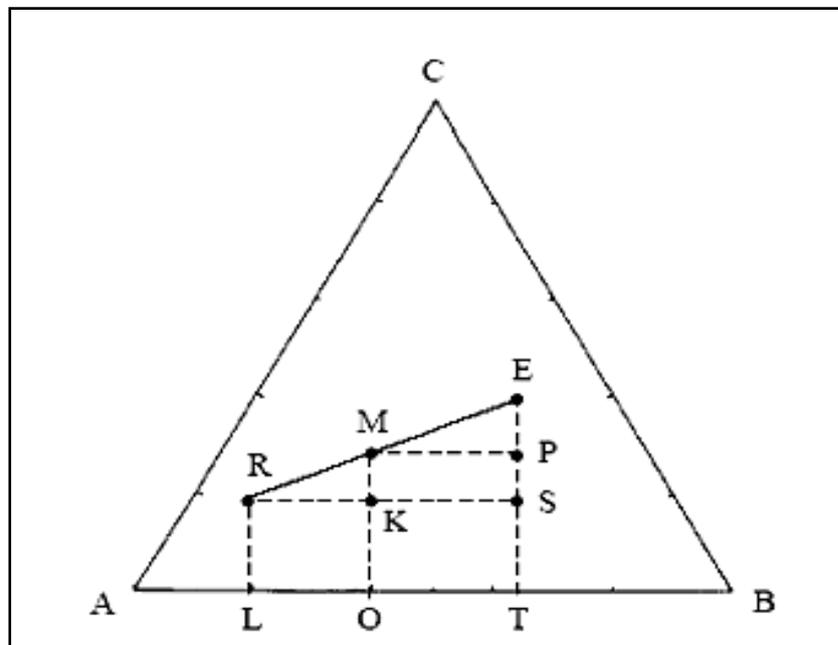


Figure I-4- : Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.

-Bilan massique global : $R + E = M$ 1.1

R : masse (kg) du mélange dans le raffinat.

E : masse (kg) du mélange dans l'extrait.

M : masse (kg) du mélange M

-Bilan massique sur le constituant C :

$$R \cdot x_R + E \cdot x_E = M \cdot x_M \tag{1.2}$$

$$R \cdot x_R + E \cdot x_E = (R + E) \cdot x_M \tag{1.3}$$

x_R : pourcentage de C dans R

x_E : pourcentage de C dans E

x_M : pourcentage de C dans M

$$\text{Soit : } \mathbf{R/E = (x_E - x_m) / (x_M - x_R) = EP/PS} \quad 1.4$$

La relations dans les triangles semblent donner :

$$\mathbf{EP/PS = ME/RM} \quad 1.5$$

(1)+(2) conduit à la règle des phases ou règle des segments inverses :

$$\mathbf{R/E = ME/RM} \quad 1.6$$

Cette relation permet de positionner le point M à partir des masses R et E. Ainsi lorsque $R/E > 1$, le point M est plus proche de R que de E.

Si $R/E < 1$, le point M est plus proche de E que de R.

Les bilans massiques sur les trois constituants conduisent aux relations qui traduisent le fait que le point M est le barycentre des points R et E affectés de coefficients égaux aux masses totales des mélanges correspondants. Ces trois points (M, R et E) sont alignés. [6]

I.4. Influence de la température et de la pression sur les diagrammes

D'une façon générale, la pression affecte peu les propriétés des phases liquides, y compris le potentiel chimique ou la fugacité des constituants (tant qu'on est loin du point critique liquide-vapeur). La pression n'est donc pas une variable d'état pertinente pour étudier les équilibres liquide-liquide, tant qu'elle reste suffisante pour assurer qu'il n'y ait pas de phase vapeur. Lorsqu'on traite d'équilibres liquide-liquide, on calcule d'ailleurs souvent la variance sous la forme $\nu = c + 1 - \phi$, c'est-à-dire qu'on la diminue d'une unité pour tenir compte de la non-influence de la pression.

La température a, elle une influence modérée sur les diagrammes de phases: d'une façon assez générale, on peut admettre que l'augmentation de température tend à diminuer l'étendue du domaine diphasique : l'augmentation de la température favorise la solubilité mutuelle des constituants. [7]

I.5. Paramètres d'équilibres

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

I.5.1. Le coefficient de distribution ou de partage

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

$$D = y_B / x_B \quad 1.7$$

Où : y_B : la fraction de soluté dans l'extrait.

x_B : la fraction de soluté dans le raffinat.

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

I.5.2. Sélectivité

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation de la fraction massique en soluté dans l'extrait par rapport à la fraction massique en soluté dans le raffinat après élimination du solvant. Le degré de sélectivité d'un solvant est défini par :

$$Y_B = Y_B / (Y_A + Y_B) \quad 1.8$$

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

$$S = (Y_B / Y_B) / (Y_A / Y_A) \quad 1.9$$

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

$$Y_B / X_B > Y_A / X_A \quad \text{Donc } S > 1 \quad 1.10$$

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

$$Y_B / X_B < Y_A / X_A \quad \text{Donc } S < 1. \quad 1.11$$

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

I.5.3. Facteur de Séparation

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

$$\beta^* = D_2 / D_1 \quad 1.12$$

Deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants. [5]

I.6. Calcul des équilibres liquide-liquide

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

La condition d'équilibre liquide-liquide s'écrit :

$$x_i^E \gamma_i^{L,E} = x_i^R \gamma_i^{L,R} \quad 1.13$$

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

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

$$x_1^E = \frac{x_1^R \gamma_1^{L,R}}{\gamma_1^{L,E}} \quad 1.14$$

Si, en outre, les solubilités réciproques de l'hexane et du solvant sont faibles, alors l'activité de l'hexane (égale au produit $x_1^R \gamma_1^{L,R}$) dans la phase riche en hexane est très voisine de 1, (ainsi que l'activité du solvant dans la phase riche en solvant) et on peut écrire :

$$x_1^E \approx \frac{1}{\gamma_1^{L,E}} \quad 1.15$$

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

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

$$\frac{x_i^E}{x_i^R} = \frac{\gamma_i^{L,R}}{\gamma_i^{L,E}} \quad 1.16$$

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

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i^E/x_i^R}{x_j^E/x_j^R} = \frac{x_i^E/x_j^E}{x_i^R/x_j^R} = \frac{\gamma_j^{L,E}/\gamma_i^{L,E}}{\gamma_j^{L,R}/\gamma_i^{L,R}} \quad 1.17$$

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

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_j^{L,E}}{\gamma_i^{L,E}} \quad 1.18$$

Ce n'est cependant qu'une approximation commode, dans le cas de la séparation aromatiques/paraffines par exemple, les mélanges d'hydrocarbures sont loin d'être idéaux ; elle permet cependant, à l'aide des coefficients d'activité à dilution infinie d'une paraffine et d'un aromatique dans des solvants polaires, d'établir une échelle de sélectivité qui peut guider dans le choix des solvants. [2]

I.7. Les modèles de coefficient d'activité

Le calcul des équilibres liquide-liquide repose sur l'estimation des coefficients d'activité. Pour prédire ou corréler ces derniers, on fera appel aux modèles déjà présentés (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC...), et en principe ces modèles devraient permettre le calcul des équilibres biphasiques ou triphasiques avec les mêmes jeux de paramètres. [2]

Dans la pratique, on utilise beaucoup aussi l'équation UNIFAC décrite dans cette partie, et surtout l'expression en contribution de groupes UNIFAC, qui est basée sur l'expression UNIQUAC. [7]

I.7.1. L'équation de NRTL (Non Random Two Liquids)

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. [8]

I.7.2 L'équation UNIQUAC (Universal Quasichemical Activity coefficient) :

L'équation UNIQUAC (Universal Quasichemical Activity Coefficient) a été proposée par Abrams et Prausnitz (1975). L'expression de l'enthalpie libre d'excès fait intervenir deux termes :

Un terme combinatoire qui prend en compte des différences de taille entre molécules. Il fait intervenir deux paramètres de corps purs : le volume et l'aire de Van Der Waals (r_i et q_i).

Un terme résiduel, qui prend en compte les interactions entre molécules, et qui a la forme d'un terme de compositions locales. Il fait intervenir deux paramètres d'interaction par binaire (τ_{ij} et τ_{ji}).

Elle s'écrit :

$$g^E = g^{E,comb} + g^{E,res} \quad (1.19)$$

Avec :

$$g^{E,comb} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) \quad (1.20)$$

$$g^{E,res} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (1.21)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_j} \quad \varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i} \quad (1.22)$$

Le nombre de coordination du réseau, Z, est pris égal à 10. On notera que le terme résiduel, qui représente les interactions énergétiques, fait intervenir les surfaces des molécules (ou leurs fractions surfaciques), ce qui exprime bien que ces interactions ont lieu par contact entre molécules.

L'équation UNIQUAC a des performances proches de celles de l'équation NRTL, mais avec un nombre de paramètres binaires moindre. [9]

I.7.3. Contributions de groupes : équation UNIFAC :

En particulier, on suppose que les interactions entre deux molécules proviennent des interactions deux à deux des groupes qui les composent. L'avantage de ce concept est évident, puisqu'il suffit en principe de connaître les interactions entre groupes fonctionnels (relativement peu nombreux) pour être capable de prédire les interactions entre n'importe quelles molécules.

La plus utilisée des expressions des coefficients d'activité en contribution de groupes est l'équation UNIFAC (UNIQuac Functional group Activity Coefficient : Fredenslund et Prausnitz, 1975). Cette équation continue d'être régulièrement améliorée, et les paramètres remis à jour depuis cette date par l'équipe de Lyngby (Danemark).

Comme son nom l'indique, l'équation UNIFAC est dérivée d'UNIQUAC (cf plus haut). Chaque molécule dans le mélange est décrite en termes de groupes fonctionnels. Ainsi, la molécule de propanol est-elle constituée d'un groupe CH_3 , d'un groupe CH_2 et d'un groupe OH. On considère ainsi quelque 120 groupes fonctionnels différents (appelés aussi « groupes secondaires »).

Parmi ces groupes, on conçoit que CH_3 et CH_2 , par exemple, ne diffèrent que par leurs tailles, mais que leurs interactions énergétiques avec les autres groupes seront identiques. On réunit ainsi les groupes fonctionnels en 55 groupes principaux : le groupe principal « CH_2 » réunit les groupes secondaires CH_3 , CH_2 , CH et C (reliés au reste de la molécule par des liaisons simples) ; le groupe principal « ACH » (carbone dans un cycle aromatique), contient les groupes secondaires AC (carbone substitué) et ACH. Les petites molécules, comme l'eau et le méthanol, sont considérées comme des groupes fonctionnels principaux à elles seules.

Pour chaque groupe fonctionnel secondaire, on définit deux paramètres, R_k et Q_k , qui sont son volume et son aire (2 fois 120 paramètres). On a besoin, en plus, de la matrice des paramètres d'interaction entre groupes principaux (matrice 55 x 55).

Comme UNIQUAC, l'expression des coefficients d'activité par UNIFAC présente deux termes :

Le terme combinatoire a exactement la même forme que dans UNIQUAC. Simplement, les paramètres moléculaires r_i et q_i sont calculés par sommation à partir des paramètres des groupes fonctionnels constitutifs R_k et Q_k

Le terme résiduel est calculé en remplaçant conceptuellement la solution réelle par la « solution de groupes », obtenue en « cassant » chaque molécule en ses groupes

fonctionnels, que l'on imagine ainsi se comportant comme des espèces indépendantes en solution. Les paramètres d'interaction entre groupes étant connus, on peut calculer le coefficient d'activité résiduel du groupe de type k dans la solution de groupes, soit Γ_k , en utilisant l'expression du terme résiduel d'UNIQUAC.

Le coefficient d'activité résiduel de l'espèce moléculaire i s'en déduit par la formule empirique :

$$\ln \gamma_i^{(res)} = \sum_k \nu_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (1.23)$$

Où $\nu_k^{(i)}$ est le nombre d'occurrences du groupe k dans la molécule i , et $\Gamma_k^{(i)}$ le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans la solution de groupes obtenue à partir de la molécule i pure. Ce terme est nécessaire pour assurer que le coefficient d'activité d'une espèce pure est bien égal à 1.

Un gigantesque travail de régression de données d'équilibre liquide-vapeur a été entrepris pour compléter progressivement la matrice des paramètres d'interactions entre groupes principaux. Des mises à jour et des extensions sont publiées périodiquement. Bien que cette matrice ne soit actuellement remplie qu'à moitié à peu près, l'équation UNIFAC est utilisable pour représenter l'équilibre liquide vapeur de nombreux mélanges. Son avantage principal est de ne pas demander à l'utilisateur final de déterminer des paramètres d'interaction spécifiques à son système ; cela se paye naturellement par une précision moindre, mais souvent acceptable pour un pré-design de procédé de séparation.

L'équation UNIFAC permet effectivement de représenter convenablement un grand nombre de systèmes. Elle autorise même la "prédiction" du comportement de systèmes pour lesquels il n'existe pas de données expérimentales, avec en général un assez bon degré de fiabilité. C'est donc une équation souvent utilisée pour modéliser les mélanges lors des étapes initiales de développement d'un procédé. Mais à partir du moment où on dispose de données expérimentales, il est préférable d'ajuster les paramètres d'un modèle sur ces données, on aura de toute façon une meilleure précision qu'avec UNIFAC. [9]

Chapitre II :

PROCEDURE

EXPERIMENTALE

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide lactique + alcool isoamylique), (eau + acide formique + alcool isoamylique), (eau + acide lactique + acétate d'éthyle) et (eau + acide formique + acétate d'éthyle) à une température constante $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$ 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.

Le coefficient de distribution et le facteur de séparation ont été calculés pour étudier l'efficacité de l'extraction de solvant (alcool isoamylique et acétate d'éthyle) pour la séparation des acides formique et lactique à partir des solutions aqueuses.

II.1 Produits chimiques utilisés

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

Produits chimiques	Pureté (%)	Provenance	Point d'ébullition (C°)	Densité (20/4) g/cm ³	Indice de réfraction à 20°C	Indice de réfraction à 18°C expérimentale
Eau distillée	/	Laboratoire	100	1	1.334	1.334
Alcool isoamylique C ₅ H ₁₂ O	98.5%	Biochem chemopharma	130 +1	0.809	1.407	1.4095
Acétate d'éthyle C ₄ H ₈ O ₂	99%	BDH. PROLABO	77	0.901	1.372	1.3715
Acide formique CH ₂ O ₂	98%	Biochem chemopharma	100-101		1.3695	1.3720
Acide lactique C ₃ H ₆ O ₃	85-90%	Biochem chemopharma	122	1.2485	1.4414	1.4270

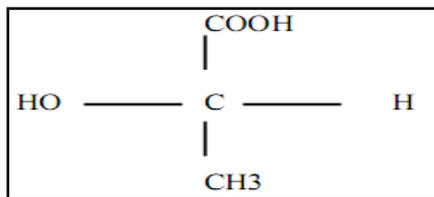
a) Acide lactique

a-1-Propriété

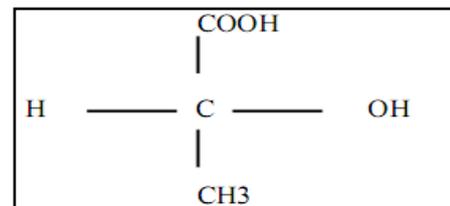
L'acide lactique est un acide organique qui joue un rôle important dans divers processus biochimiques. Sa formule chimique est $C_3H_6O_3$ et sa structure se reflète dans son nom systématique, l'acide 2-hydroxy-propanoïque. Comme il possède un carbone asymétrique, il existe 2 énantiomères de l'acide lactique.

Le premier est connu sous le nom L(+) acide lactique ou (S) acide lactique, son image dans le miroir, est la forme D(-) acide lactique ou (R) acide lactique.

C'est la forme L(+) qui est la plus importante au niveau biologique. A l'état pur il présente sous la forme de cristaux sirupeux, hygroscopiques, extrêmement soluble dans l'eau à température ambiante, il est aussi soluble dans certains solvants organiques.



Acide Lactique L(+)



Acide Lactique D(-)

a-2-Utilisation

En 1982, la production mondiale en acide lactique atteignait 24 à 28 Kt. Plus de la moitié de cette production était utilisée dans l'industrie agroalimentaire (comme acidifiant et conservateur). Presque un cinquième était utilisé pour produire le stéaroyl-2-lactylate de calcium ou de sodium (levures), le reste était utilisé dans l'industrie pharmaceutique (coagulant de sang...) ou bien dans des applications techniques (plastiques biodégradable).

-Son utilisation dans le domaine de l'agroalimentaire couvre essentiellement la régulation de l'acidité de certains produits alimentaires et comme acidulant à cause de sa saveur acide très légère par rapport aux autres composés organiques.

-Il possède aussi des applications non alimentaires particulièrement pour la fabrication de colorants, l'amélioration de la qualité des textiles ainsi que la synthèse d'insecticides.

Il est largement utilisé aussi dans la production de produits cosmétiques comme une alternative à l'acide glycolique. [5]

b) Acide Formique

b-1-Propriété :

L'acide formique est le plus simple des acides carboxyliques. De formule chimique $HCOOH$.

Dans la nature on le trouve dans le dard de plusieurs insectes de l'ordre des hyménoptères, comme les abeilles et les fourmis, mais aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes de la famille des Urticacées (orties).

Il est aussi un produit principal de la combustion des biocarburants comme l'éthanol (ou le méthanol si il est contaminé avec l'eau) quand ils sont mélangés à l'essence. C'est un liquide incolore peu toxique en faibles quantités. Il est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques polaires.

b-2-Utilisation

L'acide formique est principalement utilisé comme agent conservateur et antibactérien dans l'alimentation humaine et animale. Dans l'industrie de la volaille il est parfois ajouté à la nourriture pour tuer la bactérie *Salmonella*.

Il est également utilisé comme solvant pour enlever les peintures et la rouille des surfaces métalliques. Dans les brasseries et les établissements vinicoles, il sert à désinfecter les tonneaux de bois. Appliqué en tant qu'auxiliaire dans l'industrie pharmaceutique il permet d'ajuster les valeurs du pH ; dans le nettoyage il agit en tant que solvant et désinfectant. Les sels d'acide formique, les formates, servent d'agents de dégivrage de première qualité et d'auxiliaires valables dans la production de pétrole. Il sert aussi pour la production du caoutchouc naturel coagulé utilisé pour la fabrication des pneus. [10]

c) Ethyle acétate :

c-1-Propriété :

Liquide incolore, dégageant une odeur fruitée agréable, relativement stable dans les conditions normales de température et de pression. Il s'hydrolyse facilement au contact de l'eau en formant de l'acide acétique et de l'éthanol.

c-2-Utilisation :

- Réactif pour analyses
- Production chimique
- Analyse et production pharmaceutique. [11]

e) Alcool isoamylique : (méthyle -3- butanol -1)

e-1-Propriété :

Liquide incolore, odeur désagréable et étouffante. Légèrement soluble dans l'eau. Sa formule chimique est $C_4H_8O_2$ (M= 88.15 g/mol). [12]

e-2-Utilisation :

- Produit chimique pour la synthèse
- Domaine pharmaceutique
- Pour usage de laboratoire seulement [13]

II.2. Matériels

Balance électrique



Agitateur



Réfractomètre

- Burette (Nahita de 50ml)
- Ampoule à décanté (de 100ml)
- Becher, pipette, support, barre magnétique, Acétone, NaOH, phénolphtaléine.

II.3. Techniques expérimentales

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

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

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

-Partie droite de la courbe

On prépare par pesée une série des mélanges binaires (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 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.

-Partie gauche de la courbe

Nous suivons les mêmes étapes précédentes, la différence entre les deux parties consiste dans : pour la 2^{ème} 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 obtenues en poids (masses) à des fractions massiques est déterminée par la relation suivante :

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

Avec :

W_i : la fraction massique du constituant (i) (Acide, 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

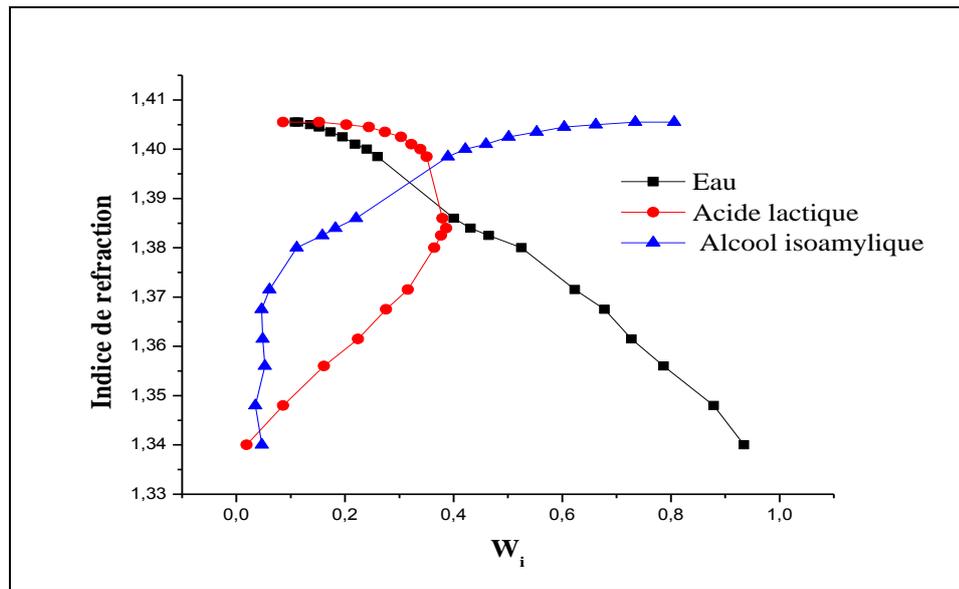
Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série de mélanges ternaires de (diluante + soluté + solvant) de masse égale 20g mais avec des concentrations différentes.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 2 heures afin de permettre un contact intime entre les phases.

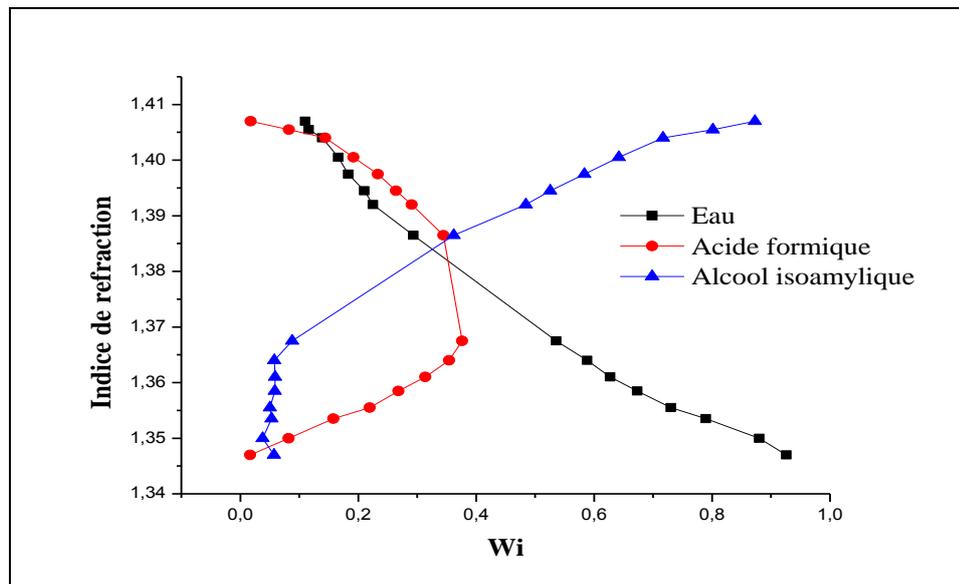
L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 100 ml pour une durée de 24 heures.

Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation puis pesées. Des échantillons des deux phases sont pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant un réfractomètre.

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



Figure(II.1) : La courbe d'étalonnage du système (eau+ acide lactique + alcool isoamylique).



Figure(II.2) : La courbe d'étalonnage du système (eau+acide formique+alcool isoamylique).

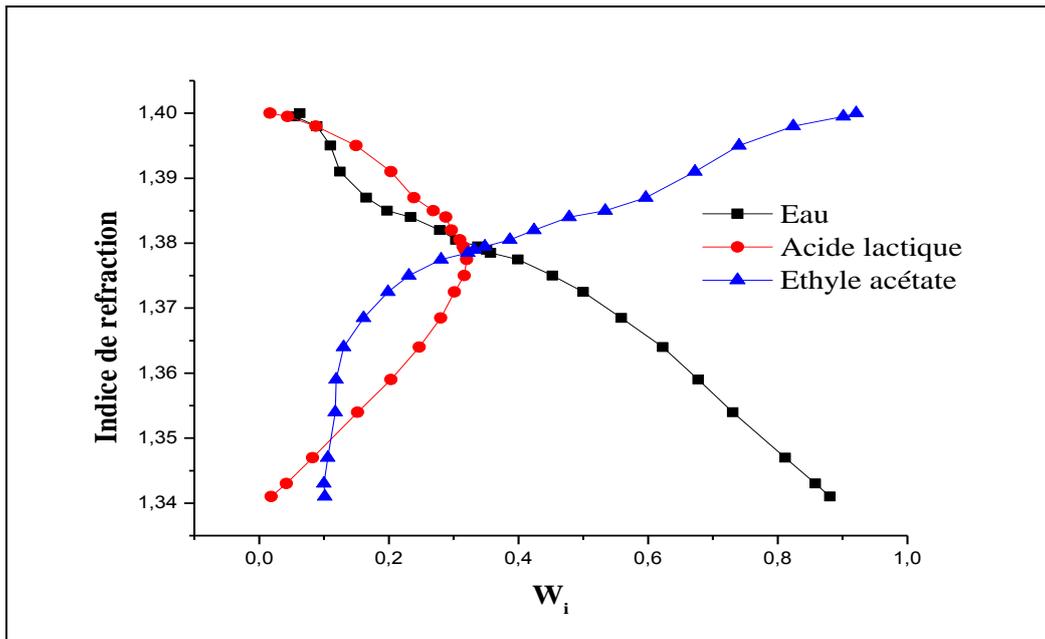


Figure (II.3) : La courbe d'étalonnage du système (eau+acide lactique+éthyle acétate)

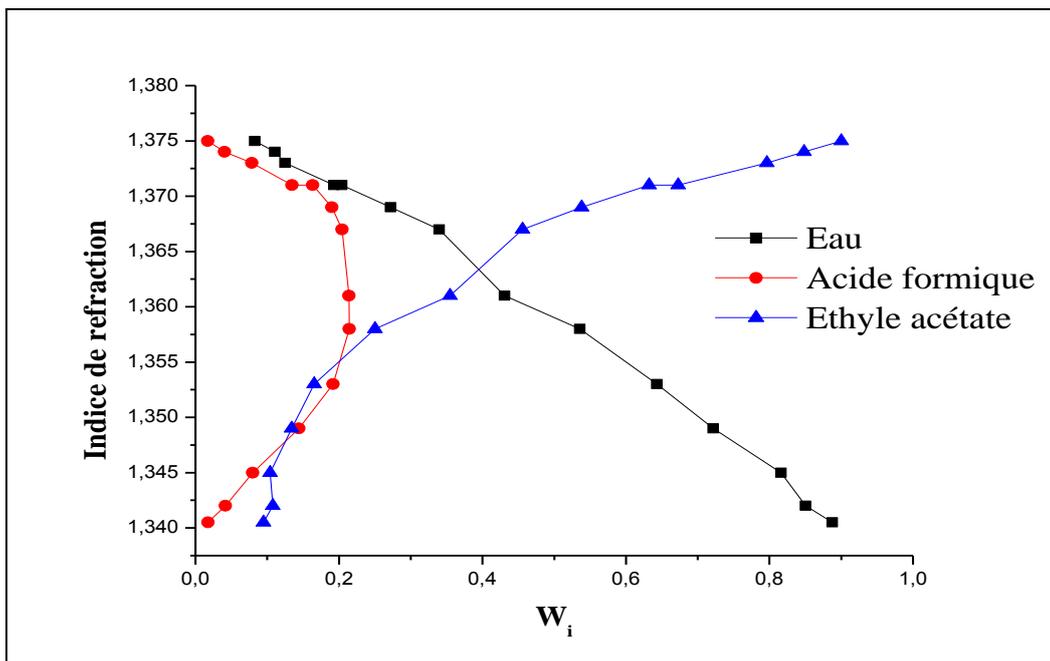


Figure (II.4) : La courbe d'étalonnage du système (eau+acide formique+éthyle acétate).

Chapitre III :

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, on résumé les résultats obtenus pour les systèmes ternaires (eau + acide lactique + alcool isoamylique), (eau + acide formique + alcool isoamylique), (eau + acide lactique + éthyle acétate) et (eau + acide formique + éthyle acétate), à température constante $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$ et à 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 :

a- Eau + acide lactique + alcool isoamylique

Tableau (III.1) : Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide lactique + alcool isoamylique) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
W_{eau}	W_{lactique}	$W_{\text{alcool isoamylique}}$	W_{eau}	W_{lactique}	$W_{\text{alcool isoamylique}}$
0,87	0,09	0,04	0,16	0,26	0,58
0,8	0,15	0,05	0,18	0,27	0,55
0,73	0,22	0,05	0,2	0,31	0,49
0,68	0,27	0,04	0,21	0,32	0,47

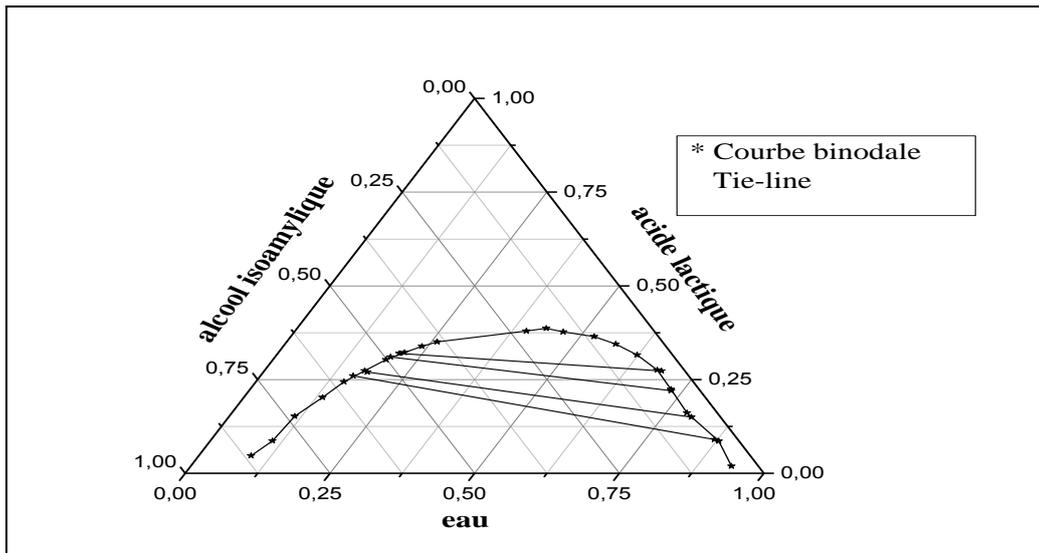


Figure (III.1) : Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide lactique + alcool isoamylique) représente la courbe binodale et tie-line.

b- Eau + acide formique + alcool isoamylique

Tbleau (III.2) : Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide formique + alcool isoamylique) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
W_{eau}	W_{formique}	$W_{\text{alcool isoamylique}}$	W_{eau}	W_{formique}	$W_{\text{alcool isoamylique}}$
0,93	0,01	0,06	0,15	0,15	0,7
0,91	0,04	0,05	0,17	0,2	0,63
0,88	0,08	0,04	0,18	0,23	0,59
0,86	0,1	0,04	0,2	0,26	0,54
0,81	0,14	0,05	0,22	0,28	0,5

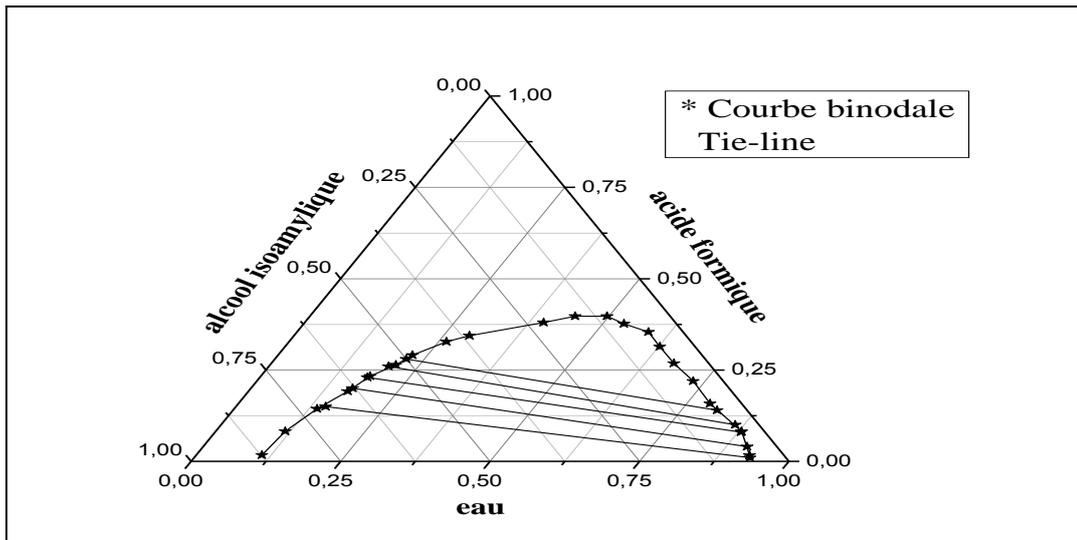


Figure (III.2) : Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide formique + alcool isoamylique) représente la courbe binodale et tie-line.

c- Eau + acide lactique + éthyle acétate

Tableau (III.3) : Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide lactique + éthyle acétate) en fraction massique

Phase raffinat			Phase extrait		
W_{eau}	W_{lactique}	$W_{\text{acétate d'éthyle}}$	W_{eau}	W_{lactique}	$W_{\text{acétate d'éthyle}}$
0,77	0,12	0,11	0,29	0,3	0,41
0,69	0,19	0,12	0,34	0,31	0,35
0,61	0,25	0,14	0,41	0,32	0,27
0,51	0,3	0,19	0,46	0,32	0,22

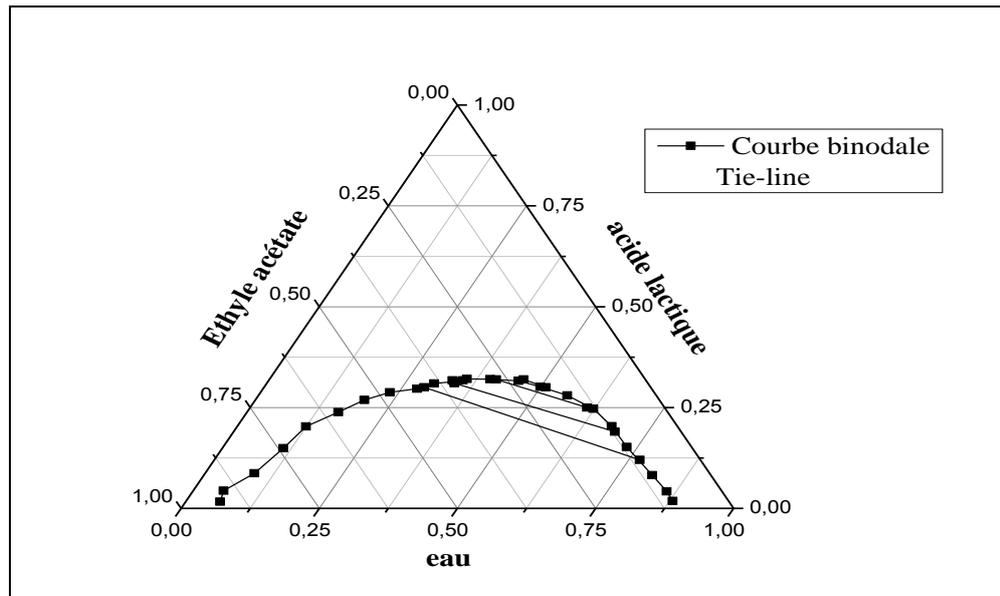


Figure (III.3) : Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide lactique + éthyle acétate) représente la courbe binodal et tie-line.

d- Eau + acide formique + éthyle acétate

Tableau (III.4) : Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide formique + éthyle acétate) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
W_{eau}	W_{formique}	$W_{\text{acétate d'éthyle}}$	W_{eau}	W_{formique}	$W_{\text{acétate d'éthyle}}$
0,84	0,05	0,1	0,15	0,09	0,76
0,81	0,08	0,11	0,16	0,11	0,73
0,73	0,14	0,13	0,24	0,18	0,58
0,61	0,2	0,19	0,33	0,21	0,46
0,84	0,05	0,1	0,15	0,09	0,76

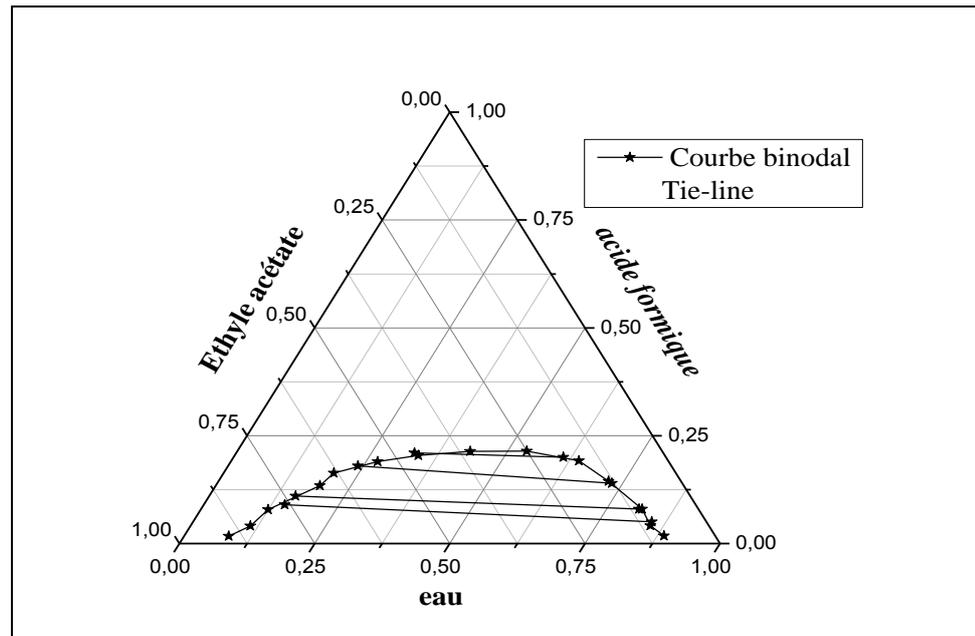


Figure (III.4) : Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide formique + éthyle acétate) représente courbe binodal et tie-line.

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 éthyle acétate que l'alcool isoamylique. La zone de miscibilité augmente pour le système qui contient l'alcool isoamylique que le système qui utilise l'éthyle acétate comme solvant pour les deux acides lactique et formique (figure suivante)

III.1.2. Paramètres de suivi :

Pour montrer la sélectivité, l'efficacité et la force des solvants (alcool isoamylique et éthyle acétate) dans l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques (acide lactique et acide formique) à partir de l'eau. On doit être calculés les coefficients de distribution (D_i) pour les acides et pour l'eau, ainsi que le facteur de séparation (β^*).

Le coefficient de distribution est calculé par la formule suivante :

$$D = y_B / x_B \quad (1)$$

Avec (i) : soit acide lactique, formique ou l'eau.

Le facteur de séparation est exprimé comme suit :

$$\beta^* = D_2/D_1 \quad (2)$$

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

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

D_{acide}	D_{eau}	β^*	D_{acide}	D_{eau}	β^*
Eau +acide lactique +isoamylique alcool			Eau + acide formique + isoamylique alcool		
0,18156	6,93815	0,02617	0,66667	8,72727	0,07639
0,32143	5,8	0,05542	1,5	6,69231	0,22414
0,46667	5	0,09333	1,18182	5,71429	0,20682
0,64936	3,92053	0,16563	1,21429	4,8125	0,25232
0,79412	3,4	0,23356	1,10526	4,29412	0,25739
Eau + acide lactique + acétate d'éthyle			Eau + acide formique + acétate d'éthyle		
0,13333	0,14286	0,14286	0,14286	6,92308	0,02063
0,4	0,55556	0,55556	0,55556	5,6	0,09921
0,6129	0,72727	0,72727	0,72727	5,0625	0,14366
0,78125	0,77778	0,77778	0,77778	3,04167	0,25571
0,9375	0,95238	0,95238	0,95238	1,84848	0,51522

III.1.3. La sélectivité :

Pour justifier le choix de l'alcool isoamylique ou l'éthyle acétate 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 quatre systèmes par la relation suivante :

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

Les valeurs de sélectivité obtenues pour les quatre systèmes étudiés sont résumées dans le tableau ci-dessous.

La sélectivité (S) des quatre systèmes			
S_{lactique-alcool isoamylique}	S_{formique-alcool isoamylique}	S_{lactique-acétate d'éthyle}	S_{formique-acétate d'éthyle}
6.693	47	3,771	6,675
6.603	12,838	2,209	4,532
3.8	6,732	1,508	2,663
2,124	5,426	1,242	1,575
/	3,8	/	/

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 :

$$\ln \left(\frac{(1 - W_{\text{solvant}}^E)}{W_{\text{solvant}}^E} \right) = A \ln \left(\frac{W_{\text{acide}}^R}{W_{\text{eau}}^R} \right) + B \quad (1)$$

III.1.4.2. Corrélation de Hand :

$$\ln \left(\frac{W_{\text{acide}}^E}{W_{\text{solvant}}^E} \right) = A \ln \left(\frac{W_{\text{acide}}^R}{W_{\text{eau}}^R} \right) + B \tag{2}$$

les figures (III.16 Et III.17) représentent les courbes de corrélation d’Othmer-Tobias et Hand respectivement :

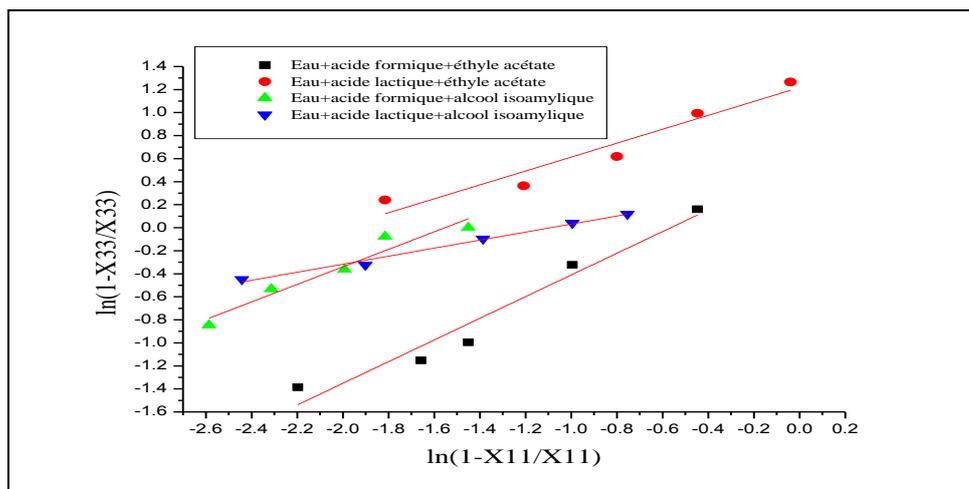


Figure (III.16) : corrélation d’Othmer-Tobias

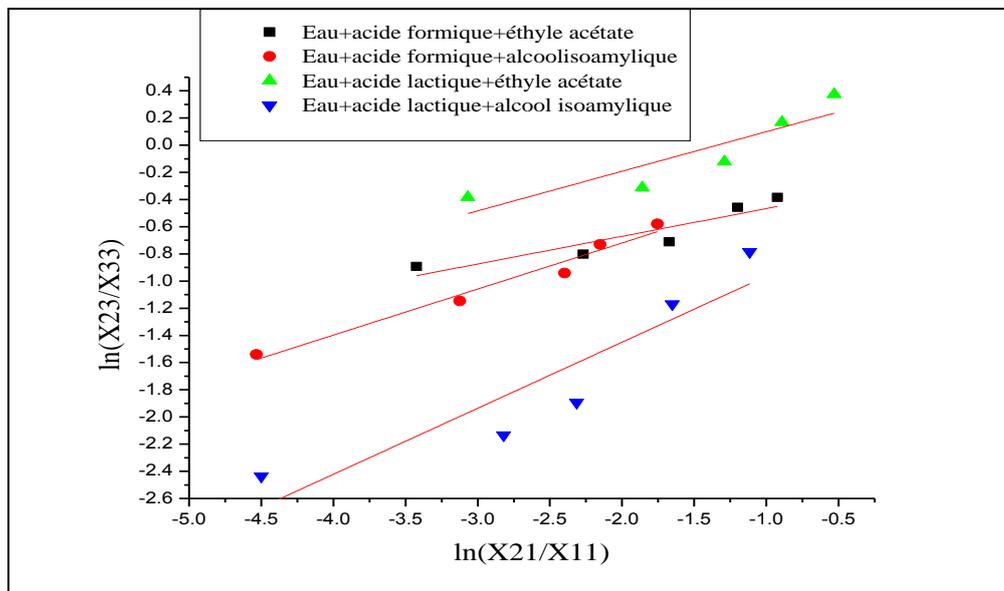


Figure (III.17) : Corrélation de hand

Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de moindre carré tableau(III.8).Un facteur de corrélation (R^2) 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
Eau + acide lactique + alcool isoamylique	A= 0.38019 B= 0.34852 $R^2 = 0.98663$	A= 0.17129 B= 2.86532 $R^2 = 0.91254$
Eau + acide formique + alcool isoamylique	A= 1.5571 B= 0.9243 $R^2 = 0.94775$	A= 0.0393 B= 2.3658 $R^2 = 0.96203$
Eau + acide lactique + acétate d'éthyle	A= 1.3076 B= 0.7962 $R^2 = 0.98442$	A= -1.19395 B= 1.84399 $R^2 = 0.96118$
Eau + acide formique + acétate d'éthyle	A= 0.53169 B= 0.94177 $R^2 = 0.94053$	A= -0.20709 B= 1.18299 $R^2 = 0.97376$

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide lactique + alcool isoamylique), (eau + acide formique + alcool isoamylique), (eau + acide lactique + éthyle acétate) et (eau + acide formique + éthyle acétate) à température constante $18\pm 1^\circ\text{C}$.

L'étude des systèmes ternaires montre que :

Le solvant alcool isoamylique donne un meilleur coefficient de distribution que le solvant éthyle acétate pour la séparation de l'acide lactique dans l'eau ; c-à-d le solvant alcool isoamylique est plus efficace que l'éthyle acétate.

La capacité d'éthyle acétate pour séparer l'acide lactique dans l'eau est plus élevée par rapport à l'acide formique.

Le solvant alcool isoamylique présente une grande sélectivité pour l'extraction de l'acide acétique, et pour l'extraction de l'acide lactique, l'éthyle acétate montre une sélectivité remarquable par rapport à l'acide formique.

Donc le solvant alcool isoamylique est capable d'extraire l'acide lactique que l'éthyle acétate, et pour l'extraction de l'acide formique, l'éthyle acétate est mieux que le solvant alcool isoamylique.

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] Jimmy L.Humphery, George E. Keller, « Procédés de séparation techniques, Sélection et Dimensionnement », Ed. Dunod, 2001, p.105-108,
- [2] Jimmy L.Humphery, George E. Keller, « Procédés de séparation techniques, Sélection et Dimensionnement », Ed. Dunod, 2001, p.105-108,
- [3] J.P.WAUQUIER, Le raffinage du pétrole, procédé de séparation, Edition Technip, Paris, 1998, p 65.
- [4] J. Vidal, « Thermodynamique : Méthodes Appliquées au raffinage et au génie chimique », Tome 2, Ed. Technique, Paris, 1974. p851
- [5] Emilian. Koller. Aide-mémoire, Génie chimique, 3^e édition, DUNOD, Paris, 2009. p 202
- [6] A. Bouraqadi Idrissi, «Extraction par Solvant : Etude et modélisation du système Tributylphosphate – Acide Monocarboxyliques», Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006. p 45.
- [7] Daniel Morvan, Génie chimique, Les opérations unitaires, Ed, Marketing S.A., 2009. p 103.
- [8] Jacques Schuvartzentruber. Equilibre liquide-liquide de mélanges ternaires Editeur, EMAC. Couverture géographique, France, 26 Juillet 2010.
- [9] Crover.P. K, Ryall. R. L, « Critical Appraisal of Salting-out and its implications for chemical and biological sciences » Chemical Reviews, Vol.105, No. 1.2005. p 10.
- [10] Pierre Wuithier. Raffinage et Génie Chimique, Tome II. Edition TECHNIP, Paris, 1972. p 939.
- [11] N.Bonnard et all, Fiche établie par les services techniques et médicaux de INRS, FT 149,édition 2011. p 1-2.
- [12] N. Bonnard et all, Fiche établie par les services techniques et médicaux de INRS, FT 18, édition 2011. p 1-2
- [13] Fiche signalétique, Anachemia. Validité le 25-05-2011.
- [14] MERCK S.A.Fiche de données de sécurité. 03-02-2006.

Tableau.1 : Donnée expérimentale de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau + acide lactique + alcool isoamylique).

Partie droite				Partie gauche			
W_{eau}	W_{lactique}	$W_{\text{alcool isoamylique}}$	n_D	W_{eau}	W_{lactique}	$W_{\text{alcool isoamylique}}$	n_D
0,40024	0,37945	0,22031	1,386	0,09052	0,04655	0,86293	1,4075
0,43115	0,3864	0,18245	1,384	0,10789	0,08616	0,80595	1,4055
0,46476	0,37709	0,15816	1,3825	0,11338	0,15216	0,73446	1,4055
0,52458	0,36454	0,11088	1,38	0,13615	0,20225	0,6616	1,405
0,572	0,34457	0,08343	1,3785	0,15242	0,24394	0,60364	1,4045
0,62318	0,31563	0,06119	1,3715	0,17346	0,27368	0,55286	1,4035
0,67792	0,27549	0,04659	1,3675	0,19549	0,30326	0,50125	1,4025
0,72754	0,22391	0,04855	1,3615	0,21819	0,322	0,45981	1,401
0,78655	0,16106	0,05239	1,356	0,23978	0,33881	0,42141	1,4
0,87905	0,08589	0,03506	1,348	0,26011	0,35031	0,38958	1,3985

Tableau.2 : Donnée expérimentale de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau + acide formique + alcool isoamylique)

Partie droite				Partie gauche			
W_{eau}	W_{lactique}	W_{eau}	W_{lactique}	W_{eau}	W_{lactique}	W_{eau}	W_{lactique}
0,44356	0,39752	0,15892	1,3835	0,10995	0,01745	0,8726	1,407
0,49727	0,39742	0,10532	1,365	0,11609	0,08247	0,80144	1,4055
0,53587	0,37634	0,08779	1,3675	0,13897	0,14398	0,71705	1,404
0,58813	0,35429	0,05758	1,364	0,16613	0,19179	0,64208	1,4005
0,62743	0,31371	0,05886	1,361	0,18309	0,23324	0,58367	1,3975
0,67338	0,26815	0,05847	1,3585	0,2105	0,26404	0,52546	1,3945
0,73012	0,21955	0,05033	1,3555	0,22518	0,29056	0,48426	1,392
0,78927	0,15785	0,05288	1,3535	0,26309	0,32774	0,40917	1,3875
0,88	0,082	0,038	1,35	0,29363	0,34432	0,36206	1,3865
0,92606	0,01664	0,0573	1,347	0,39968	0,3801	0,22022	1,384

Tableau.3 : Données expérimental de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau + acide lactique + éthyle acétate)

Partie droite				Partie gauche			
W_{eau}	W_{lactique}	$W_{\text{éthyle acétate}}$	n_D	W_{eau}	W_{lactique}	$W_{\text{éthyle acétate}}$	n_D
0,35102	0,31719	0,33179	1,379	0,88028	0,01849	0,10123	1,341
0,33739	0,31444	0,34817	1,3795	0,85788	0,04195	0,10017	1,343
0,3034	0,3096	0,387	1,3805	0,81149	0,08252	0,10599	1,347
0,279	0,29678	0,42422	1,382	0,73046	0,15194	0,1176	1,354
0,23386	0,2879	0,47824	1,384	0,67748	0,20352	0,119	1,359
0,19733	0,2688	0,53387	1,385	0,62259	0,24705	0,13036	1,364
0,16508	0,23872	0,5962	1,387	0,55884	0,27998	0,16118	1,3685
0,12475	0,20322	0,67203	1,391	0,49975	0,30135	0,1989	1,3725
0,11021	0,14941	0,74038	1,395	0,45237	0,31648	0,23115	1,375
0,08896	0,08732	0,82372	1,398	0,39928	0,3203	0,28042	1,3775
0,05486	0,04406	0,90108	1,3995	0,35709	0,3211	0,32181	1,3785
0,0625	0,01654	0,92096	1,4	0,33267	0,31736	0,34997	1,381

Tableau.4 : Données expérimental de la courbe de solubilité pour le système ternaire (eau + acide formique + éthyle acétate)

Partie droite				Partie gauche			
W_{eau}	W_{lactique}	$W_{\text{éthyle acétate}}$	n_D	W_{eau}	W_{lactique}	$W_{\text{éthyle acétate}}$	n_D
0,08273	0,01709	0,90018	1,375	0,88741	0,01773	0,09486	1,3405
0,11092	0,04064	0,84844	1,374	0,85059	0,0416	0,10781	1,342
0,1249	0,07876	0,79634	1,373	0,81596	0,0798	0,10424	1,345
0,19288	0,1344	0,67272	1,371	0,7217	0,1442	0,1341	1,349
0,26202	0,17148	0,5665	1,369	0,64295	0,19167	0,16538	1,353
0,30055	0,1997	0,49975	1,368	0,53562	0,21425	0,25013	1,358
0,40008	0,20024	0,39968	1,3665	0,43103	0,21401	0,35496	1,361
0,45658	0,20387	0,33955	1,3615	0,3399	0,20429	0,45581	1,367
0,47469	0,21605	0,30926	1,36	0,27186	0,19011	0,53803	1,369
0,53537	0,2065	0,25813	1,3585	0,20408	0,16347	0,63245	1,371

Liste des tableaux

- Tableau(III.1)** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide lactique + alcool isoamylique) en fraction massique.
- Tbleau(III.2)** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide formique + alcool isoamylique) en fraction massique.
- Tableau(III.3)** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide lactique + éthyle acétate) en fraction massique.
- Tableau(III.4)** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide formique + éthyle acétate) en fraction massique.
- Tableau(III.5)** les valeurs estimées du point critique pour les quatre systèmes ternaires
- Tableau(III.6)** les coefficients de distributions ($D_{\text{acide}}, D_{\text{eau}}$) et le facteur de séparation (β^*) pour chaque système.
- Tableau(III.8)** Coefficient des corrélation et facteur de régression pour chaque système.

- Figure(I.1)** Type de systèmes ternaires.
- Figure(I.2)** Diagramme isotherme ; d'un des mélanges binaires présente lacune de miscibilité.
- Figure(I.3)** principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.
- Figure(I.4)** Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.
- Figure(II.1)** La courbe d'étalonnage du système (eau+ acide lactique + alcool isoamylique).
- Figure(II.2)** La courbe d'étalonnage du système (eau+acide formique+alcool isoamylique).
- Figure(II.3)** La courbe d'étalonnage du système (eau+acide lactique+éthyle acétate).
- Figure(II.4)** La courbe d'étalonnage du système (eau+acide formique+éthyle acétate).
- Figure(III.1)** Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide lactique + alcool isoamylique) représente la courbe binodale et tie-line.
- Figure(III.2)** Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide formique + alcool isoamylique) représente la courbe binodale et tie-line.
- Figure(III.3)** Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide lactique + éthyle acétate) représente la courbe binodal et tie-line.
- Figure(III.4)** Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + acide formique + éthyle acétate) représente courbe binodal et tie-line.
- Figure(III.5)** Coefficient de distribution (D_{acide}) en fonction de la fraction massique d'acide lactique dans la phase raffinat (W_{acide}^R).
- Figure(III.6)** Coefficient de distribution (D_{acide}) en fonction de la fraction massique d'acide formique dans la phase raffinat (W_{acide}^R).
- Figure (III.7)** Facteur de séparation (B^*) en fonction de la fraction massique d'acide lactique dans la phase raffinat (W_{acide}^R).
- Figure(III.8)** Facteur de séparation (B^*) en fonction de la fraction massique d'acide formique dans la phase raffinat (W_{acide}^R).

Figure(III.9) Sélectivité des quatre systèmes avec différent solvant (Alcool isoamylique, éthyle acétate).

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

Figure(III.11) Corrélation de hand.

Titre : étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire (eau-acide carboxylique-solvant)

Résumé :

Les données d'équilibre liquide-liquide pour des systèmes ternaires (eau + acide lactique + alcool isoamylique), (eau + acide formique + alcool isoamylique), (eau + acide lactique + éthyle acétate) et (eau + acide formique + éthyle acétate) sont étudiés à température constante $18 \pm 1^\circ\text{C}$ et pression ambiante. Coefficient de distribution ont été calculés pour évaluer la solubilité des solvants alcool isoamylique ou éthyle acétate. Les diagrammes de solubilité pour les systèmes ternaires dans ce travail, ont été déterminés par la méthode de point trouble.

La sélectivité est calculée pour évaluée l'efficacité de solvant. La fiabilité des données d'équilibre expérimentale (tie-line) a été vérifiée par les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, système ternaire, acide carboxylique, alcool isoamylique, éthyle acétate.

Title: Experimental study of equilibrium liquid-liquid to the ternary systems (water-carboxylic acid-solvent).

Abstract:

Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of (water + acetic acid + iso-amyl alcohol), (water + acetic formic + iso-amyl alcohol), (water + acetic lactic + ethyl acetate) and (water + acetic formic + ethyl acetate), (water + acetic lactic + ethyl acetate).) are studied at constant temperature $18 \pm 1^\circ\text{C}$ and ambient pressure. Distribution coefficients were calculated to evaluate the solubility of iso-amyl alcohol or ethyl acetate. The diagrams for ternary systems in this work including the experimental are presented.

The selectivity was calculated to evaluate the efficacy of solvent. The reliability of the experimental tie-line data was ascertained by means of the Othmer-Tobias and Hand correlations.

Key words: Liquid-liquid Equilibrium, ternary system, carboxylic acid, iso-amyl alcohol, ethyl acetate.

العنوان: الدراسة التطبيقية لتوازن محلول-محلول للأنظمة الثلاثية(ماء- حمض عضوي - مذيب)

ملخص:

معطيات توازن محلول-محلول لمجموعة الأنظمة الثلاثية (ماء + حمض اللين + كحول إيزوأميليك ك)، (ماء + حمض الميثانويك + كحول إيزوأميليك)، (ماء + حمض اللين + إيثيل أستات) و(ماء + حمض الميثانويك + إيثيل أستات)؛ درست عند درجة حرارة ثابتة $18 \pm 1^\circ\text{C}$ و تحت ضغط محلي . حساب معامل التوزيع (D) لمعرفة مدى ذوبانية كل من كحول إيزوأميليك أو إيثيل أستات. الرسوم البيانية للأنظمة الثلاثية في هذا العمل مثلت بمعرفة نتائج العمل التجريبي. من أجل تقييم فعالية المذيب العضوي قمنا بحساب الاختيارية. و لدراسة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طرق مثل طريقة أوتمار- توبياس و طريقة هاند.

الكلمات الدالة: توازن محلول-محلول، النظام الثلاثي، الأحماض العضوية، كحول إيزوأميليك، إيثيل أستات.