

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued

FACULTE DE LA TECHNOLOGIE DÉPARTEMENT DE GENIE
DES PROCÉDES ET PETROCHIMIE

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat LMD

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Procédés et énergie

THEME

*Implémentation de méthodes d'intelligence
artificielle pour l'étude de l'équilibre
thermodynamique entre phases liquides.*

Présenté par :

Chaker LAIADI

Soutenu publiquement le : 17- 04 – 2022.

Devant le jury composé de :

Omar BENMYA	Pr	Université d'El Oued	Président
Abdelkrim MERZOUGUI	Pr	Université de Biskra	Directeur de thèse
Salah Eddine LAOUINI	Pr	Université d'El Oued	Co- Directeur de thèse
Abdelhamid KHELEF	Pr	Université d'El Oued	Examinateur
Fatima GHEBGHOUB	MCA	Université de Biskra	Examinatrice

Année Universitaire : 2021 – 2022

Remerciement

Avant tout, nous remercions DIEU le tout puissant de nous a donné la force, le courage, et la patience pour mener à terme ce modeste travail.

En premier lieu, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Monsieur **Abdelkrim MERZOUGUI**, professeur à l'Université Mohamed Kheider de Biskra, pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacré à diriger cette recherche.

Ma gratitude va également mon co-directeur de thèse, Monsieur **LAOUINI Salah Eddine**, professeur à l'Université Hamma Lakhdar d'El Oued, pour la confiance et l'aide.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **BENMYA Omar**, professeur à l'Université Hamma Lakhdar d'El Oued, qui a bien voulu me faire l'honneur et le plaisir d'être le Président du jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **Abdelhamid KhELEF**, maitre de conférences à l'Université Hamma Lakhdar d'El Oued, pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Madame **GHEBGHOUB Fatima**, maitre de conférences à l'Université Mohamed Kheider de Biskra qui m'a honoré en acceptant d'être membre de jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **LAIADI Djemoui**, maitre de conférences à l'Université Mohamed Kheider de Biskra pour ses conseils et son aide.

Je remercie vivement Monsieur **DJANI Faïçal**, maitre de conférences à l'université de Biskra pour son soutien scientifique et morale.

Je remercie, également, toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A l'âme de mon cher Père...

A Ma chère Mère ...

Mes Sœurs et Mes Frères...

Je dédie ce modeste travail...



Chaker

RESUME

Les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes {eau+2-butanone}, {eau+2-butanone+sel} (eau +2-methylaziridine + Dichlorométhane), {eau +2-methylaziridine + Dichlorométhane+ sel}, ont été déterminées expérimentalement à 298,15K et à 1 atm. L'indice de réfraction a été utilisé pour mesurer les fractions de tous les constituants dans chaque phase. Les données d'équilibres ont été corrélées en utilisant le modèle de réseau de neurones artificiels (ANN) et un modèle étendu-UNIQUAC modifié.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, l'effet de sel, coefficient de distribution et facteur de séparation.

ABSTRACT

Liquid-liquid equilibrium data for systems {water + 2-butanone}, {water + 2-butanone + salt} (water + 2-methylaziridine + Dichloromethane), {water + 2-methylaziridine + Dichloromethane + salt}, were determined experimentally at 298.15K and 1 atm. The refractive index was used to measure the fractions of all constituents in each phase. Equilibrium data was correlated using the artificial neural network model (ANN) and a modified extended-UNIQUAC model.

Keywords : Liquid-liquid equilibrium; Salting effect; Artificial neural network; Modified extendedUNIQUAC

ملخص

تم تحديد بيانات توازن السائل-السائل للأنظمة {ماء + 2-بوتانون}، {ماء + 2-بوتانون + ملح} (ماء + 2-ميثيل أزيридиين + ثنائي كلورو ميثان + ملح)، {ماء + 2-ميثيل أزيридиين + ثنائي كلورو ميثان}، تجريبياً عند 298.15 كلفن و 1 ضغط جوي تم استخدام معامل الانكسار لقياس كسور جميع المكونات في كل طور وتم ربط بيانات التوازن باستخدام نموذج الشبكة العصبية الاصطناعية. (ANN) ونموذج UNIQUAC المعدل.

الكلمات المفتاحية: توازن سائل - سائل. تأثير التملح شبكة اعصاب صناعية؛

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	i
LISTE DES FIGURES	ii
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES PUBLICATION	x
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Partie 1 : Extraction liquide-liquide

I.1.	Definition	05
I.2.	Principe.....	06
I.3.	Mécanisme d'extraction liquide-liquide	07
I.4.	Paramètres de suivi de l'extraction liquide-liquide	07
I.4.1.	Coefficient de distribution	07
I.4.2.	Sélectivité	08
I.5.	Représentation des équilibres ternaires	09
I.6.	Types de diagrammes	10
I.7.	Facteurs influençant le procédé d'extraction	12
I.7.1.	Influence de la température.....	12
I.7.2.	Critères du choix du solvant	12
I.7.3.	Critères de choix du diluant	13
I.8.	Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide	14

Partie B : l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide

I.9.	Les solutions électrolytes	15
I.10.	La solvation dans les solutions aqueuses des sels	16
I.11.	L'effet du sel sur les équilibres thermodynamiques	17
I.11.1.	Définition.....	18
I.11.2.	Théories de l'effet de sel	18
I.11.2.1.	Théorie d'hydratation	18
I.11.2.2.	Théorie de dipôle d'eau	19
I.11.2.3.	Théorie électrostatique	19
I.11.2.4.	Théorie de la pression interne	19
I.11.2.5.	Théorie basée sur les forces de Van Der Waals.....	19
	Références	21

CHAPITRE II :

Revue bibliographique sur la modélisation des équilibres entre phases liquides

II.1.	Définitions	24
II.2.	Modélisation de l'équilibre entre phases	24
II.3.	Modélisation des équilibres entre les phases liquides	25
II.4.	Modèles thermodynamiques	26
II.4.1.	Modèles thermodynamiques pour les systèmes non-électrolytes.....	26
II.4.1.1.	Modèle de Wilson.....	26
II.4.1.2.	Modèle NRTL (Non Random Two Liquid Equation).....	26
II.4.1.3.	Modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical).....	27
II.4.1.4.	Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient).....	28
II.4.2.	Modèles thermodynamiques pour les systèmes électrolytes	29
II.4.2.1.	Les modèles théoriques	29
II.4.2.2.	Les modèles empiriques et semi-empiriques	29
II.4.2.2.1.	Modèles Basés Sur NRTL	30

II.4.2.2.2.	Modèles Basés Sur NRF.....	31
II.4.2.2.3.	Modèles Basés Sur l'Equation de Wilson	31
II.4.2.2.4.	Modèles Basés Sur UNIQUAC.....	32
II.4.2.2.5.	Modèles Basés Sur UNIFAC.....	33
	Références	34

CHAPITRE III : Matériels et Méthodes expérimentales

Étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide du système eau+soluté+solvant+sel.

III.1.	Produits chimiques utilisés.....	37
III.1.1.	Le diluent.....	37
III.1.2.	Le soluté.....	37
III.1.3.	Les sels.....	39
III.2.	Matériels utilisés.....	40
III.3.	Technique expérimentales.....	40
III.3.1.	Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires.....	41
III.3.2.	Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires	41
III.4	Détermination des compositions des phases à l'équilibre	42
III.4.1	Composition de l'extrait.....	42
III.4.2	Composition de raffinat.	43
	Références	45

CHAPITRE IV : Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

	Résultats expérimentaux	47
IV.1.	Étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système ternaire Eau (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3)	47
IV.1.1.	Système (Eau + 2-methylaziridine + Dichlorométhane) à 25°C.....	47
IV.1.1.1	Courbe de miscibilité	47
IV.1.1.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	49
IV.1.2.	Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + NaCl (5%) à 25°C.....	50
IV.1.2.1	Courbe de miscibilité	50
IV.1.2.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	51
IV.1.3.	Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + NaCl(10%) à 25°C	52
IV.1.3.1	Courbe de miscibilité	52
IV.1.3.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	53
IV.1.4.	Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + KCl (5%) à 25°C.....	54
IV.1.4.1	Courbe de miscibilité.....	54
IV.1.4.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	55
IV.1.5.	Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + KCl (10%) à 25°C	56
IV.1.5.1	Courbe de miscibilité	56
IV.1.5.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	57
IV.1.6.	Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + CaCl ₂ (5%) à 25°C	58
IV.1.6.1	Courbe de miscibilité	68
IV.1.6.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	59

IV.1.7.	Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + CaCl ₂ (10%)) à 25°C	60
IV.1.7.1	Courbe de miscibilité	60
IV.1.7.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	61
IV.1.8.	Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + LiCl (5%)) à 25°C	62
IV.1.8.1	Courbe de miscibilité	62
IV.1.8.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	63
IV.1.9.	Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + LiCl(10%)) à 25°C	64
IV.1.9.1	Courbe de miscibilité.....	64
IV.1.9.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	65
IV.1.2.	Comparaison de l'effet de sel	65
IV.2.3.	Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide.....	69
IV.2.3.1	Le coefficient de distribution ou de partage.....	69
IV.2.3.2	Facteur de Sélectivité(S).....	69
IV.1.3.3	Fiabilité des données d'équilibres	74
IV.2.	Régression des données expérimentales du système Eau(1)+ 2-Methylaziridine(2)+ Dichlorométhane(3)	77
IV.2.1.	Le modèle NRTL	77
	Références	81
CHAPITRE V : Etude Expérimentale du système [Eau+MEK]		
	Résultats expérimentaux.....	83
V.1.	Étude de l'effet de sel et la température sur l'équilibre liquide-liquide du système ternaire Eau (1) +2-butanone (2) +sels (3).....	83
V.1.1.	Système (Eau +2-butanone +sels) à 298.15 et 303.15 K	83
V.1.1.1.	Les droites d'équilibres (Tie-Line).....	83
V.1.2.	Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+butanone	86
V.1.3.	Corrélation des données d'équilibre à l'aide de l'équation de Setschenow	87
V.1.3.1.	Modélisation des données LLE	90
V.1.3.2.	UNIQUAC étendu modifié.....	91
V.1.3.3.	Modèle ANN	91
	Conclusion	95
	References	96
CONCLUSION		98

Nomenclature

DCM	Dichlorométhane
MIBK	Methyl isobutyl cétone
AB	Acétate de butyle
MEK	Méthyle éthyle cétone
A	NRTL paramètre d'interaction binaire
a_1, b_1	Constantes de l'équation d'Othmer–Tobias
a_2, b_2	Constantes de l'équation de Hand
f	Fonction objectif
T	Température
x	Fraction massique
X	Fraction molaire
R^2	Coefficient de régression
n_D	Indice de réfraction
d_1	Coefficient de distribution de l'eau
d_2	Coefficient de distribution de l'acide carboxylique
S	Facteur de séparation
cal	Calcul
Exp	Expérimentale
I,J	Composants
NRTL	Non Random Two Liquids
UNIQUAC	Universal Quasi Chemical
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient
LLE	Liquid-Liquid Equilibrium
GA	Genetic algorithm
PSO	Particle Swarm Optimization
rmsd	Root Mean Square Deviation

Liste des figures

Chapitre I		
Figure I.1	Présentation d'une extraction liquide-liquide.	6
Figure I.2	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.	6
Figure I.3	Courbe de distribution.	8
Figure I.4	Courbes de diagramme d'équilibre	9
Figure I.5	Diagramme ternaire de type I.	10
Figure I.6	Diagramme ternaire de type II.	11
Figure I.7	Diagramme ternaire de type 0	11
Figure I.8	Phénomène de la solvataion de l'eau avec un cation.	16
Figure I.9	Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl)	17
Chapitre III		
Figure III.1	Structure chimique de 2-méthylaziridine.	38
Figure III-2	Différentes étapes de travail.	42
Chapitre IV		
Figure IV .1	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système :Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	48
Figure IV.2	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système : Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	49
Figure IV .3	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ NaCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	50
Figure IV.4	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du {Eau+ NaCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	51
Figure IV.5	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ NaCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	52
Figure IV.6	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système {Eau+ NaCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	53
Figure IV.7	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ KCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K	54
Figure IV.8	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du {Eau+ KCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	55
Figure IV.9	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ KCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	56

Figure IV.10	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système {Eau+ KCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	67
Figure IV.11	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ MgCl ₂ (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	68
Figure IV.12	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du {Eau+ MgCl ₂ (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	69
Figure IV.13	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ MgCl ₂ (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	60
Figure IV.14	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système {Eau+ MgCl ₂ (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K	61
Figure IV.15	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ LiCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	62
Figure IV .16	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du {Eau+ LiCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	63
Figure IV.17	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ LiCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	64
Figure IV.18	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système {Eau+ LiCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	65
Figure IV.19	Comparaison de l'effet de NaCl sur le diagramme de phases du système : {Eau+ NaCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K et P = 101KPa.	66
Figure IV.20	Comparaison de l'effet de KCl sur le diagramme de phases du système : {Eau+ KCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K et P = 101KPa.	66
Figure IV.21	Comparaison de l'effet de MgCl ₂ sur le diagramme de phases du système : {Eau+ CaCl ₂ } (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K et P = 101KPa.	67
Figure IV.22	Comparaison de l'effet de LiCl sur le diagramme de phases du système : {Eau+ LiCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K et P = 101KPa.	67
Figure IV.23	Comparaison de l'effet de concentration des sels sur le diagramme de phases du système : {Eau+ sel (5%)} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T =	68

	298.15 K et P = 101KPa.	
Figure IV.24	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction molaire en 2-methylaziridine dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau+sel} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à 298K.	68
Figure IV.25	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction massique en 2-methylaziridine dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau + sels} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à 298K.	74
Figure IV.26	Evolution des coefficients de sélectivité en fonction de la fraction massique en 2-methylaziridine dans la phase aqueuse du système ternaire { Eau + sels } (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à 298K.	74
Figure IV.27	corrélation d'Othmer – Tobias.	76
Figure IV.28	corrélation de Hand.	76
	Chapitre V	
Figure V .1	Les données d'équilibres Tie-line du système: {Eau (1)+ MEK (2)+ CaCl ₂ (3)} à T = 298.15 et 303.15 K.	85
Figure V .2	Les données d'équilibres Tie-line du système: {Eau (1)+ MEK (2)+ MgCl ₂ (3)} à T = 298.15 et 303.15 K.	86
Figure V .3	Comparaison de l'effet de 'salting out' de {eau (1) +2-butanone (2)} avec différents sels à 298,	86
Figure V .4	Corrélation des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de Setschenow pour le système ternaire eau + 2-butanone + CaCl ₂ à 298,15 et 303,15K	89
Figure V .5	Corrélation des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de Setschenow pour le système ternaire {Eau + 2-butanone + MgCl ₂ } à 298,15 et 303,15K.	89
Figure V .6	Comparaison du coefficient de Setschenow (kS1) pour les mélanges eau/sels/2-butanone, dans la phase riche en eau LLE à 298,15 et 303,15K sous 101,1KPa.	90
Figure V .7	Architecture du modèle ANN utilisé pour la modélisation d'équilibre de phase de mélanges eau + butanone + sel.	92
Figure V .8	Graphique croisé du coefficient de distribution de soluté prévu par le modèle MLP-ANN par rapport aux données expérimentales.	94
Figure V .9	Graphiques des résidus (ei) de toutes les compositions LLE des mélanges Eau/sels/2-butanone modélisés avec Extended-UNIQUAC et MLP-ANN.	94

Liste des tableaux

Chapitre I		
Tableau I.1	Applications de l'extraction liquide-liquide.	14
Chapitre III		
Tableau III.1	Quelques propriétés physico-chimiques de l'eau.	37
Tableau III.2	Propriétés physico-chimiques de 2-méthylaziridine.	38
Tableau III.3	Quelques propriétés physiques de chlorure de sodium.	39
Tableau III.4	Quelques propriétés physiques de chlorure de potassium.	39
Tableau III-5	Quelques propriétés physiques de chlorure de Lithium.	39
Tableau III-6	Quelques propriétés physiques de chlorure de Calcium.	40
Tableau III-7	Quelques propriétés physiques de chlorure de Magnésium.	40
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : Eau+ (1) +2-méthylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	48
Tableau IV.2	la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système Eau+ (1) +2-méthylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	49
Tableau IV.3	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (5%)} (1) +2-méthylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	50
Tableau IV.4	la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ NaCl (5%)} (1) +2-méthylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	51
Tableau IV.5	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (10%)} (1) +2-méthylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	52
Tableau IV.6	La composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ NaCl (10%)} (1) +2-méthylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	53
Tableau IV.7	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau + KCl (5%)} (1) +2-méthylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	54
Tableau IV.8	La composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ KCl (5%)} (1) +2-méthylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	55
Tableau IV.9	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ KCl (10%)} (1) +2-méthylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	56
Tableau IV.10	Tableau IV.10 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ KCl (10%)} (1) +2-méthylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	57
Tableau IV.11	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du	58

	système : {Eau + MgCl ₂ (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	
Tableau IV.12	La composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ MgCl ₂ (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	59
Tableau IV.13	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ MgCl ₂ (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K	60
Tableau IV.14	la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ MgCl ₂ (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	61
Tableau IV.15	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau + LiCl(5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	62
Tableau IV.16	La composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ LiCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	63
Tableau IV.17	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ LiCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K	64
Tableau IV.18	La composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ LiCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	65
Tableau IV.19	Coefficient de distribution(D) et la sélectivité (S) du système : {Eau+ NaCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	70
Tableau IV.20	Coefficient de distribution(D) et la sélectivité (S) du système : {Eau+ KCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	71
Tableau IV.21	Coefficient de distribution(D) et la sélectivité (S) du système : {Eau+ LiCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.	72
Tableau IV.22	Coefficient de distribution(D) et la sélectivité (S) du système : {Eau+ MgCl ₂ } (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K..	75
Tableau IV.23.	Paramètres d'interactions binaires pour le modèle NRTL	78
Tableau IV.24.	Données d'équilibre liquide-liquide expérimentale et prévues par le modèle NRTL pour le système {Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3)} à T = 298.15 K.	79
Chapitre V		
Tableau V.1	Les données LLE mesurées en termes de pourcentage massique (wi%) pour le système : {Eau/2-butanone/sel} à 298,15 et 303,15K sous pression 101,1KPa pour les sels NaCl, KCl, LiCl, CaCl ₂ et MgCl ₂ .	84
Tableau V.2	Valeurs calculées du paramètre de Setschenow (kS1) et des coefficients de détermination (R2) pour les mélanges eau (1) + 2-butanone (2) + sel.	88
Tableau V. 3	Paramètres d'interaction binaire et valeurs RMSD du modèle UNIQUAC étendu modifié pour la corrélation LLE {eau + 2-butanone + sel}.	93
Tableau IV.4	Poids synaptiques et valeurs de biais du modèle MLP-ANN pour la corrélation LLE eau/sels/2-butanone	93

LISTE DES PUBLICATIONS

Cette thèse est basée sur les travaux publiés suivants :

Publications

C. Laiadi, N. Lami, A. Merzougui and S.E. LAOUINI ; ‘The influence of cation and temperature on the liquid–liquid equilibria of water + 2-butanone system and its simulation using artificial intelligent-based models’; *Journal of Desalination and Water Treatment*, vol 222 196–208. 2021

Conférences

• Conférences National

C. Laiadi, A. Merzougui, A. Hasseine, D. Laiadi and H. Bourdji; ‘Etude de l’effet de sel sur l’équilibre thermodynamique entre les phases liquides du système ternaire{eau+phénol+xylène}’; Première journée de jeunes chercheurs en génie des procédés (JCGP); October 21,2019, Ouargla, Algeria.

• Conférences International

1. **C. Laiadi**, A. Merzougui, H. Bourdji and S. Reggab; ‘Influence of salt addition on removal of phenol compound from industrial wastewater using solvent extraction’; 4th International Symposium on Materials and Sustainable Development (ISMSD); November 12-14, 2019, Boumerdes, Algeria.
2. **C. Laiadi**, A. Merzougui and H. Bourdji; ‘Treatment of high alcohol concentration wastewater by solvent extraction; experimental and modeling’; The international conference on waste treatment and valorization (ICWTV) ; November 26-27, 2019, Constantine, Algeria.
3. **C. Laiadi**, A. Merzougui and S. Laouini; ‘The influence of MgCl₂ and CaCl₂ on the thermodynamic equilibrium of the binary system water-butanone at 298.15 and 303.15K, experimental and modeling’; The first international seminar on green chemistry and sustainable engineering (ISGCSE); December 17-18, 2019, El Oued, Algeria.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Cette thèse s'intéresse à l'expérimentation et la modélisation des équilibres liquide-liquide avec et sans sel inorganique.

La modélisation et la simulation des équilibres entre les phases liquides ont une grande importance dans le domaine du génie des procédés et surtout sur les procédés de séparation (Distillation, Extraction liquide-liquide, absorption, etc.) [1].

Les solutions aqueuses contenant des électrolytes sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés physico-chimiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation des colonnes d'extraction ou distillation.

Initialement, ce travail s'intéresse à l'étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes binaires : {eau+2-butanone} car l'addition d'un sel inorganique peut, soit diminuer la solubilité (salting-out), soit l'augmenter (salting-in). Ces phénomènes, ont fait l'objet de plusieurs publications [2-5]. Puis les résultats expérimentaux obtenus seront analysés et modélisés à l'aide de techniques robustes telles que : les algorithmes génétiques (GAs) et les Réseaux de Neurones Artificiels (RNA).

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

Après cette introduction générale qui donne déjà une idée sur l'importance et l'intérêt du sujet, une étude bibliographique sur le procédé d'extraction par solvant et l'effet de sel sur l'équilibre entre phases liquides est rapportée. Des définitions et les principes de ce procédé sont aussi décrits dans le chapitre I.

Une étude bibliographique sur la modélisation des équilibres entre phases liquides est rapportée. Les différentes théories de l'effet de sel sur l'équilibre et les différents travaux concernant la prédiction de l'équilibre liquide-liquide sont aussi décrites dans le chapitre II.

INTRODUCTION GENERALE

Le troisième chapitre, mentionne les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre pour les différents systèmes étudiés.

Le quatrième et dernier chapitre présente tous les résultats expérimentaux et ceux relatifs à la modélisation de l'équilibre entre phases liquides des systèmes étudiés, ainsi que leur discussion.

Finalement le travail est terminé par une conclusion générale qui récapitule les résultats les plus importants de cette étude.

Références

- [1] Bourayou Nabila, étude expérimentale de l'effet de sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles (application de l'équation NRTL), thèse de doctorat, université de Constantine, (2011).
- [2] Gomis V., Ruiz F., Boluda N., Saquete M.D. (1997), *Fluid Phase Equilibria*, 130, 223.
- [3] Gomis V., Ruiz F., Asensi J.C., Saquete M.D. (1996) *J. Chem. Eng. Data* 41, **no** 2, 188
- [4] A. Housseine, A.H. Meniai, M. Korichi, *Desalination*, 242 (2009) 264–276.
- [5] Y.Chen et al., *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(2019) 168-173

CHAPITRE I

EXTRACTION PAR SOLVANT

Chapitre I

Revue Bibliographique sur l'extraction Liquide-Liquide :

Dans ce chapitre on va présenter une revue bibliographique sur l'extraction liquide-liquide ou bien l'extraction par solvant ainsi que leur principe de base et leur mécanisme. De même on présentera quelques généralités sur L'effet du sel sur les équilibres thermodynamiques et les théories accentuent les différentes interactions intermoléculaires.

Partie A : Extraction liquide-liquide

I.1 Définition :

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire. [1]

Elle consiste à séparer un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. D'un autre côté, elle permet de transférer le soluté d'une phase liquide vers une autre non miscible, est une opération de transfert de matière sans transfert de chaleur [2] alors que ; elle peut remplacer des techniques classiques comme la distillation et la cristallisation [1]

On utilise le phénomène de la solubilité différente envers deux phases liquides, étant en général une solution aqueuse s'appauvrit en soluté appelée raffinat et l'autre organique riche en soluté appelée extrait. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes est différente et elles peuvent donc être séparées par décantation [3-4].

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

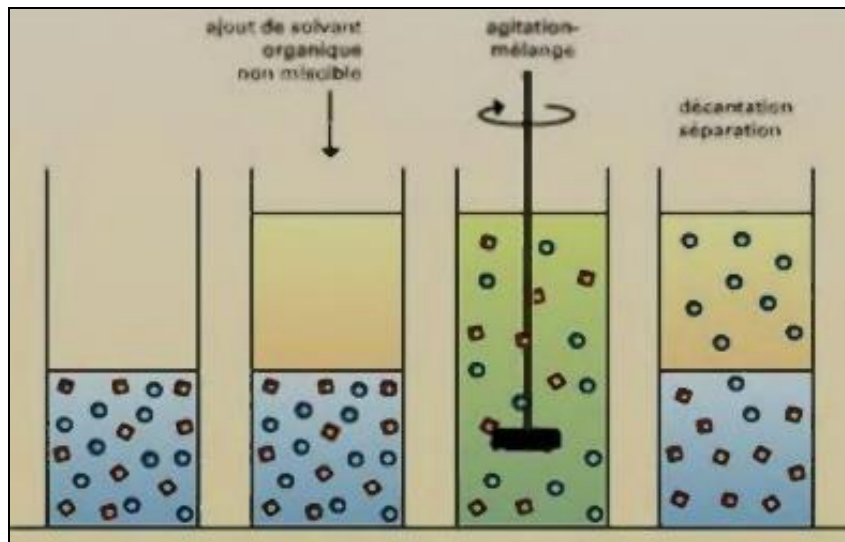


Figure I-1 : Présentation d'une extraction liquide-liquide.

I.2. Principe :

L'extraction liquide-liquide (extraction par solvant) est une méthode physico-chimique permettant la séparation d'un ou plusieurs constituants dans un mélange, il est essentiel que la solution d'alimentation et le solvant soient au moins partiellement si pas totalement non-miscibles et, essentiellement. [5].

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases puis les séparer par la décantation gravimétrique ou centrifugation (Figure I.2)

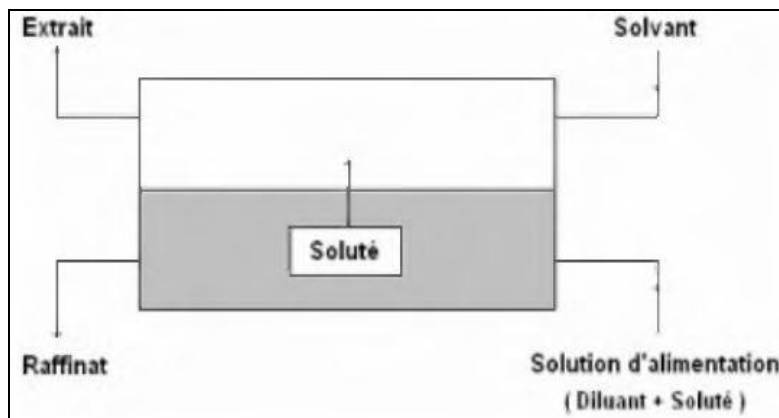


Figure I-2 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.

I.3. Mécanisme d'extraction liquide-liquide :

Dans cette opération trois étapes soient impliquées [6] :

- A. Une mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés (ampoules, colonnes, mélangeurs). [5]
- B. Séparation des deux phases résultantes (extrait et raffinat) par décantation gravimétrique ou centrifuge.
- C. Déplacement et récupération du solvant dans chaque phase.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre. Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase [7].

La décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre [8].

I.4. Paramètres de suivi de l'extraction liquide-liquide :

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

I.4.1. Coefficient de distribution :

Le partage d'un soluté entre les deux phases aqueuses organique est mesuré par le coefficient de partage ou de distribution « D » qui se définit comme le ratio de la concentration totale en soluté dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse à l'équilibre [9].

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant [1] Il est peu influencé par la pression [10].

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

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

Où :

Y_B et X_B : sont les titres en soluté dans les deux phases extrait et raffinat respectivement. On peut déterminer le coefficient de distribution expérimentalement pour chaque équilibre.

La relation $Y = f(x)$ est représentée par une courbe appelée courbe de distribution mentionnée dans la (figure I-3).

La courbe de distribution traduit la relation entre la teneur en soluté de l'extrait et celle du raffinat en équilibre. Il peut arriver que la courbe de distribution coupe la première bissectrice, on dit alors qu'il y a solutropie.

Chaque point de la courbe représente un équilibre et se déduit de la position des droites d'équilibre sur le diagramme triangulaire [11].

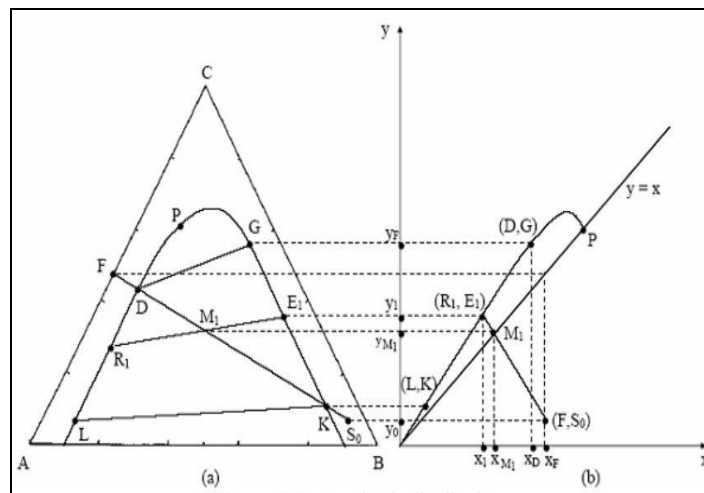


Figure I-3 : Courbe de distribution.

I.4.2. Sélectivité :

On définit la sélectivité comme la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après l'élimination du solvant [10]. 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 :

$$X_A = \frac{x_A}{x_A + x_B} \quad \text{et} \quad Y_A = \frac{y_A}{y_A + y_B} \quad (1.2)$$

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

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

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \quad (1.3)$$

- Le solvant est sélectif pour le constituant B (l'extrait s'enrichit en soluté) si : $D_B > D_A$ donc $S > 1$.
- Le solvant est sélectif pour le constituant A (le raffinat s'enrichit en soluté) si : $D_B < D_A$ donc $S < 1$.

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant [11].

I.5. Représentation des équilibres ternaires :

Plusieurs façons de représenter les mélanges à 3 constituants sont existées : diagramme triangulaire équilatéral, diagramme triangulaire rectangle, diagramme de distribution. [12].

On utilisera le diagramme triangulaire rectangle et le diagramme de distribution. On cherchera à représenter à température et pression constantes, des mélanges de trois constituants (A, B, C) pouvant se trouver dans une même phase ou deux phases en équilibre. Exemples de diagrammes représentant deux phases en équilibre contenant chacune trois constituant : mélange acide acétique (A) / eau / MIBK (S).

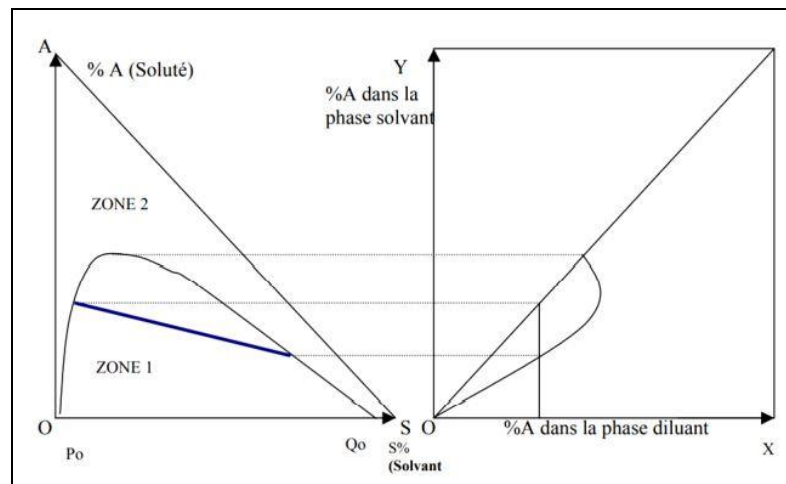


Figure I-4 : Courbes de diagramme d'équilibre

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

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

le mélange est diphasique. L'eau et l'acide acétique sont miscibles en toutes proportions (binaire sur OA), La MIBK et l'acide sont miscibles en toutes proportions (binaire sur SA), La MIBK et l'eau ne sont que partiellement miscibles (OS). P_0 correspond à la limite de solubilité de la MIBK dans l'eau et Q_0 correspond à la limite de solubilité de l'eau dans la MIBK. Sur le segment] P_0Q_0 [on a deux phases (contenant uniquement de l'eau et de la MIBK) en équilibre et saturées.

I.6. Types de diagrammes :

L'aspect des diagrammes obtenus en extraction liquide-liquide dépend de la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux à température et pression données [13]. 3 types de mélange sont existés :

- **Diagramme de type I :**

Ce type de diagramme, distingue deux régions, correspondantes à un état monophasique ou bi-phasique du système, séparées par une courbe dénommée binodale dont la position dépend de la température. Les lignes de conjugaison à l'intérieur de la région bi-phasique sont formées de points correspondant à un mélange dont les phases inférieure et supérieure ont la même composition mais dont les volumes sont dans des rapports différents.

Le point P ou point critique correspond à des compositions identiques des phases supérieure et inférieure, telles que tous les coefficients de partage deviennent égaux à 1, le système est alors très proche de l'état monophasique [14]

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/Acidepropionique/Cyclohexanone, respectivement A/B/C [15]

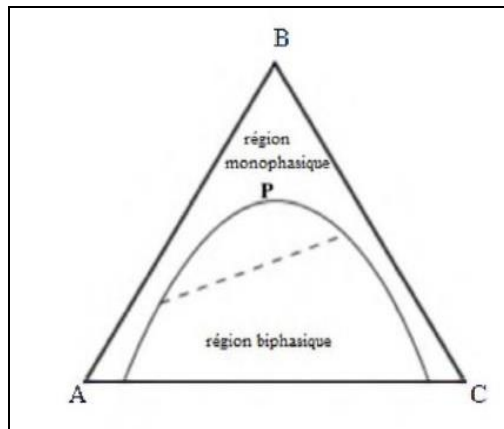


Figure I-5 : diagramme ternaire de type I.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

• Diagramme de type II :

Dans ce cas, deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité et la courbe binodale comporte deux parties.

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/2-butanol/1-heptanol, respectivement A/B/C [16].

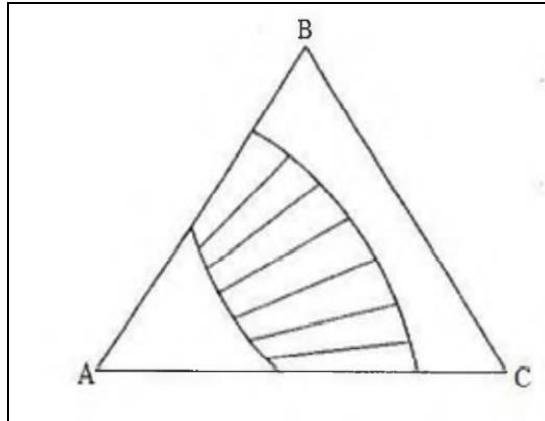


Figure I-6 : diagramme ternaire de type II.

• Diagramme de type 0 :

Peu de systèmes sont formés de trois constituants complètement miscibles s'ils sont mélangés par paires, mais pour lesquels il existe une zone dans le diagramme ternaire où il y a deux phases quand les trois constituants sont mélangés dans les proportions adéquates. La figure ci-dessous présente ce type de diagramme :

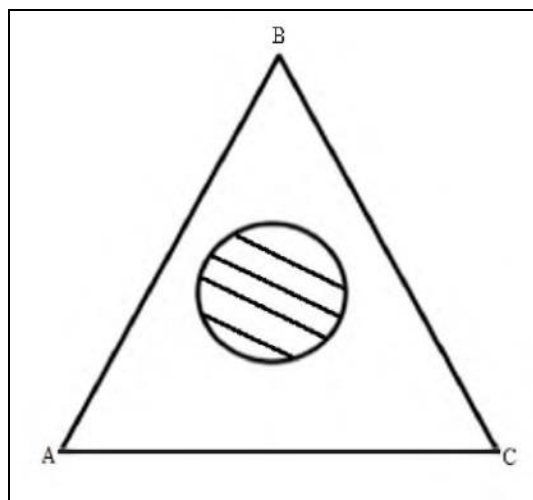


Figure I-7 : diagramme ternaire de type 0

I.7. Facteurs influençant le procédé d'extraction :

I.7.1. Influence de la température :

Les solubilités réciproques des liquides varient avec la température. Quand la température s'élève, les liquides non miscibles ou partiellement miscibles peuvent devenir miscibles dans toutes proportions modifiant le type du mélange ternaire.

Il existe également de modifications en sens contraire. Il n'existe pas de méthode pour prévoir le sens de modification de la miscibilité. Dans tous les cas, il est nécessaire de recourir à des déterminations expérimentales [17].

I.7.2. Critères du choix du solvant :

En extraction la sélection du solvant est l'étape clé qu'elle s'appuie sur des critères qui sont généralement déterminés suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques [27,29,10,25] :

- ✓ Un fort coefficient de distribution indique une affinité importante du solvant pour le soluté, affinité qui permet de diminuer les rapports solvant /alimentation.
- ✓ Une faible solubilité du solvant ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de soluté.
- ✓ Une différence de masse volumique de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée ;
- ✓ Une viscosité faible (moins que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompe, ...). Car les viscosités élevées conduisent à des difficultés pour le pompage et la dispersion et réduisent la vitesse de transfert de matière.
- ✓ La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle détermine aussi l'efficacité de la dispersion. Une faible tension interfaciale favorise la dispersion des phases et augmente l'efficacité du contact. Les systèmes à faible tension interfaciale sont dites des systèmes « faciles ». D'un autre côté, la coalescence y est lente et ils peuvent nécessiter des temps de contact plus longs pour la séparation des phases.
- ✓ Une disponibilité et coût, on doit s'assurer que le solvant qui convient est disponible dans le commerce. Son coût peut constituer une dépense conséquente, tant pour la charge

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

initiale du procédé, que pour le remplacement des pertes de solvant lors du fonctionnement de celui-ci.

- ✓ Une stabilité physico-chimique du solvant est à prendre en compte, surtout si celui-ci a tendance à se décomposer ou à se polymériser, ou encore s'il tend à réagir avec certains constituants de l'alimentation.
- ✓ La toxicité et l'inflammabilité du solvant sont des considérations importantes au plan de l'hygiène et de la sécurité du travail.
- ✓ La volatilité du solvant doit être prise en charge. Seuls les solvants peu volatiles peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- ✓ La corrosivité du solvant peut conduire à des problèmes par rapport aux matériaux de construction. Les vitesses de corrosion doivent être déterminées si celle-ci a une chance de survenir.
- ✓ Un solvant de point de congélation assez bas afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.

Théoriquement, un solvant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant, il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importants au regard du rendement de l'extraction.

I.7.3. Critères de choix du diluant :

Les solvants purs présentent généralement des caractéristiques physico-chimiques défavorables pour être utilisés directement dans un procédé d'extraction. Souvent, ils possèdent une viscosité et une tension interfaciale assez importantes, ou une masse volumique voisine de celle de l'eau. Ces solvants sont alors combinés à des composés organiques qui permettent d'améliorer les propriétés du mélange, en réduisant la viscosité et la densité. Les diluants jouent un rôle important au niveau du transfert du soluté entre les phases et notamment agir sur la cinétique d'extraction.

Les principales qualités requises pour un diluant sont les suivantes :

- Une solubilité totale avec le solvant.
- Une solubilité dans la phase aqueuse la plus faible possible.
- Un point éclair élevé (supérieur à 60°C) et une faible tension de vapeur dans les conditions d'emploi.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

- Avoir une température d'ébullition si possible supérieure à 170°C. - Une faible viscosité, inférieure à 6 pas
- Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité. - Une tension inter faciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m. - Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120kg/m³

I.8. Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide :

Les applications industrielles de l'extraction se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie alimentaire, pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique, Le tableau ci-dessous donne une vue schématique des différentes applications dans les industries.

Tableau II-1 : Applications de l'extraction liquide-liquide [10]

Industrie	Applications
Pétrochimique	<ul style="list-style-type: none">• Production d'aromatiques• Purification du pétrole• Alkylation
Chimique	<ul style="list-style-type: none">• Synthèse de polymères, fibres, pesticides, herbicides ...
Alimentaire et Pharmaceutique	<ul style="list-style-type: none">• Récupération des antibiotiques et vitamines• Purification des produits génétiques
Métallurgique	Récupération et purification des métaux
Nucléaire	<ul style="list-style-type: none">• Traitement des déchets
Environnementales	<ul style="list-style-type: none">• Traitement des eaux polluées• Récupération et recyclage de sous-produits

Partie B : l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide :

I.9. Les solutions électrolytes :

Une solution électrolytique de façon générale est constituée de trois catégories d'espèces :

- 1) Les ions issus de la dissolution de sels ou de la dissociation d'électrolytes moléculaires.
- 2) Le solvant dont sa présence est indispensable afin de stabiliser les ions.
- 3) Eventuellement on trouve également des solutés moléculaires, que ce soit la forme moléculaire d'électrolytes partiellement dissociés ou bien d'autres molécules solubilisées dans la solution ionique.

Le degré de dissociation des électrolytes (sel) dépend fortement de la nature du solvant mis en œuvre. En effet, le pouvoir dissociant de celui-ci est, en particulier, en fonction de sa constante diélectrique D [18].

On peut définir un électrolyte $A_{v^-}C_{v^+}$ comme un composé qui se dissocie dans un solvant en ions suivant la réaction ci-dessous :



Où :

v^- et v^+ : étant les coefficients stœchiométriques de l'anion A^{z^-} et du cation C^{z^+} .

z^+ et z^- : sont Les valeurs du nombre de charges porté par chaque ion.

Ces grandeurs sont reliées entre elles par le principe de l'électroneutralité :

$$v^- |z^-| = v^+ |z^+| \quad (I.5)$$

L'électrolyte est dit « fort » si la dissociation est totale, l'équilibre (I-4) est alors totalement déplacé vers la droite. Si la dissociation est partielle, il y a coexistence de la forme moléculaire du soluté et des espèces ioniques issus de la dissociation et on parlera d'un électrolyte « faible » [19].

Les ions présents en solution peuvent être soit libre et indépendants les uns des autres, soit associés en paires (cation/anion). La force d'interaction entre ces particules vaut selon la loi de Coulomb :

$$F = - \frac{\partial U}{\partial r} \quad (I-6)$$

Dans laquelle :

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

→ r : est la distance séparant les deux ions de centre à centre.

→ U : est l'énergie potentielle du système bi particulaire où :

$$U = \frac{z^- z^+ e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (\text{I-7})$$

→ ϵ : est la constante diélectrique du milieu.

→ e : est la charge de l'électron ($e = 4,8029 \cdot 10^{-10} = 1,6021 \cdot 10^{-19} C$).

La relation (II.3) devient donc :

$$F = \frac{z^- z^+ e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (\text{I.8})$$

I.10. La solvation dans les solutions aqueuses des sels :

Le processus de solvation se définit comme étant phénomène physicochimique observé lors de la dissolution des sels dans un solvant lorsque leurs ions sont attirés par les molécules du solvant. Les interactions des particules dissoutes avec le solvant conduit à la stabilisation des particules dissoutes dans la solution, ces forces d'interaction conduisent également à une structure ordonnée des molécules du solvant autour du soluté. [20].

L'eau est un excellent solvant grâce à sa polarité. Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré par les molécules d'eau. Les sites négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les sites positifs.

Les figures (I-8 et I-9) représentent un schéma qui explicite le phénomène de la solvation des ions dans l'eau, où on voit bien les liaisons entre l'ion et les molécules d'eau, ainsi que les liaisons hydrogène créées entre les molécules du solvant. Les cavités d'hydratation sont également représentées, qui ne sont d'autres que les différentes couches de solvation.

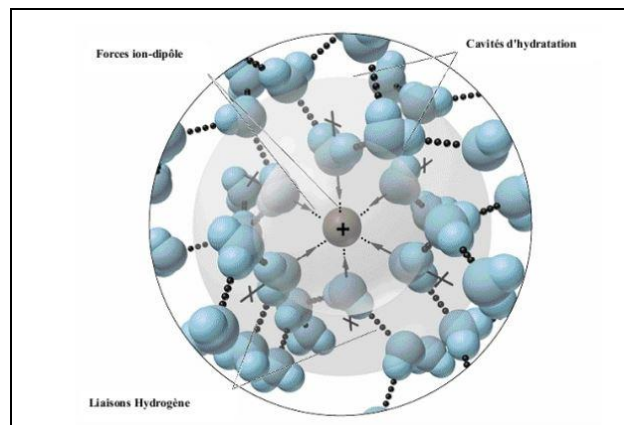


Figure (I-8): Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

La structure des molécules autour d'un ion est différente pour le cation ou l'anion. Le cation attire les molécules d'eau par leur partie négative (c'est à dire par l'oxygène), par contre l'anion les attire par leur partie positive (hydrogène).

La solvatation est d'autant plus importante que les ions sont petits, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion. Hribar et al [23] ont pu obtenir des résultats qui sont qualitativement en accord avec les données de la littérature. Ils ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau autour d'eux [24].

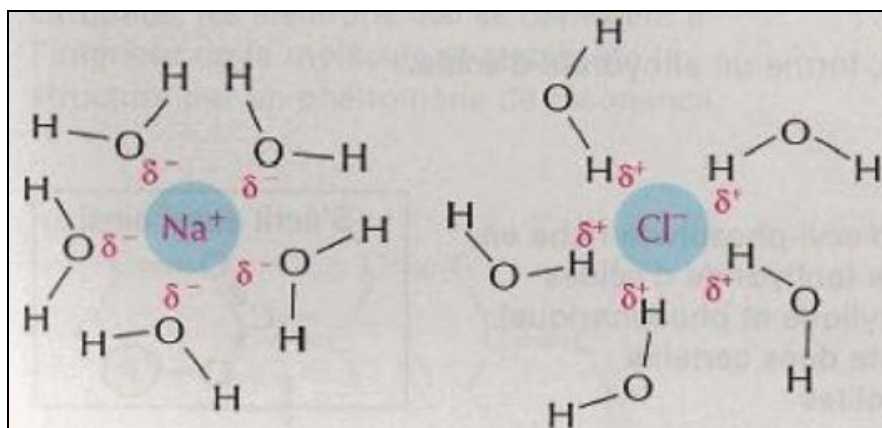


Figure (I-9) : Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl)

I.11. L'effet du sel sur les équilibres thermodynamiques :

Parmi les plusieurs critères de sélection des solvants, le coefficient de distribution et le facteur de sélectivité qui sont les plus importantes puisqu'ils déterminent le pouvoir de séparation du solvant. Pour augmenter le coefficient de distribution ainsi que le facteur de sélectivité d'un solvant, on peut ajouter un sel. La présence du sel dans la phase liquide a une influence substantielle sur l'équilibre du système et peut provoquer l'effet « salting-out » ou l'effet « salting-in », ce dernier effet peut être utilisé pour récupérer des sels à partir des solutions aqueuses concentrées [30].

Cependant, une attention limitée est donnée pour appliquer ce phénomène dans les opérations industrielles. En fait, relativement peu de données ont été réalisées sur l'effet des divers sels sur l'extraction des non-électrolytes à partir de la solution aqueuse [26].

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

I.11.1. Définition :

L'addition d'un électrolyte (sel) dans une solution aqueuse contenant un non électrolyte (soluté) peut provoquer un changement de la solubilité de ce dernier, ce phénomène est connu comme l'effet de sel « salting effect ». Ainsi, il peut y avoir une augmentation ou une diminution de la solubilité du non-électrolyte avec l'augmentation des concentrations du sel ajouté. Cette augmentation ou diminution sont connues sous le nom de l'effet « salting-out » et l'effet « salting-in », respectivement [30].

I.11.2. Théories de l'effet de sel :

L'effet de l'addition des sels dans les solutions des non-électrolytes est très complexe, principalement parce qu'il existe un grand nombre de différents types d'interactions intermoléculaires qui sont produits entre l'ion et le solvant, l'ion et le non électrolyte et le non-électrolyte et le solvant [28-30].

Plusieurs théories qualitatives et quantitatives accentuent les différentes interactions intermoléculaires :

I.11.2.1. Théorie d'hydratation :

Cette théorie, qui constitue la plus ancienne et la plus simple explication de l'effet « salting-out », montre que les ions en solution sont en attraction et par conséquent sont entourés par une couche des molécules d'eau, généralement ce processus désigné sous le nom d'hydratation ionique [28]. D'autre part, l'addition de l'électrolyte permettant au coefficient d'activité du non-électrolyte de se changer. L'augmentation du coefficient d'activité se nomme l'effet « salting-out » tandis que la diminution se nomme l'effet « salting-in ». Selon la théorie d'hydratation, le « salting-out » est le résultat du changement de rôle des molécules d'eau qui, initialement, se comportaient comme des molécules de solvant. C'est dû de l'orientation préférentielle des molécules d'eau autour les ions du sel qui peut causer la diminution d'hydratation et par conséquent la solubilité des ions du non-électrolyte. Le nombre de molécules d'eau entourant chaque ion de sel est nommé le nombre d'hydratation de l'ion. Bien que cette avère un succès considérable quand elle est appliquée aux solutions aqueuses des non-électrolytes, cependant, cette théorie n'explique pas la grande variation dans les nombres d'hydratation obtenu par l'effet « salting-out ».

I.11.2.2. Théorie de dipôle d'eau :

Les variations des effets spécifiques des sels aux différents non-électrolytes pourraient résulter du fait que les dipôles d'eau autour un ion sont orientés. Ainsi, s'il y a une orientation préférée des molécules d'eau vers un soluté polaire, alors les ions du même signe devraient avoir une tendance de favoriser sa solubilité « salting-in », tandis que ceux du signe opposé, qui devrait orienter les molécules d'eau défavorablement, devraient avoir une tendance pour diminuer sa solubilité « salting-out ». Il est également possible que la structure de l'électrolyte elle-même pu jouer un rôle axial en déterminant l'effet de sel.

I.11.2.3. Théorie électrostatique :

La théorie électrostatique explique les effets du sel en basant sur le changement du constant diélectrique de la solution. L'effet « salting-out » aura lieu si la constante diélectrique de la solution du non-électrolyte est inférieure que celle de l'eau, dans le cas contraire c'est l'effet « salting-in ». Cette théorie prédise la dépendance de la constante du sel (k_s) avec la taille des molécules du non-électrolyte, c'est-à-dire le degré de « salting-in » des solutés non-polaires augmente avec la taille des ions.

I.11.2.4. Théorie de la pression interne :

En 1899, Euler a fait une observation empirique que la dissolution aqueuse de l'acétate d'éthyle a causé un rétrécissement du volume d'eau. Il a également noté que l'ordre croissant de ces contractions de volume sur la dissolution des différents sels était relié, dans le même ordre, à une augmentation de l'effet « salting-out ». Plus tard, selon le concept de la pression interne proposé par Tammann et appliqué par McDevit [21] et Long, une explication peut être donnée par la contraction en volume totale lors de l'addition du sel dans l'eau. En d'autres termes c'est une compression du solvant qui cause un désordre dans les couches de solvations rendant leur formation assez difficile autour des molécules du constituant non-électrolyte et ayant pour résultat l'effet « salting-out ». Inversement, une augmentation du volume total lors de l'addition du sel produirait l'effet opposé connu comme « salting-in ».

I.11.2.5. Théorie basée sur les forces de Van Der Waals :

Cette théorie se base sur des interactions électrostatiques résultant entre les ions et les molécules neutres. Des telles interactions intermoléculaires, lesquelles connues par les forces de Van Der Waals, peuvent être groupées en deux types : attractives et dispersives. Ces derniers ont été suggérés pour jouer un rôle appréciable dans l'effet de sel. Le concept des

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

forces de Van Der Waals est soutenu par le fait qui a prévu l'effet « salting-in » des ions (également connu sous le nom d'hydrotropisme). Pour expliquer plus loin l'effet « salting-in », Desnoyer et al ont démontré que la dissolution des sels à grands ions augmente la structure d'eau, diminue l'entropie du système, laquelle augmente la solubilité, et par conséquent cause le « salting-in ». La théorie basée sur les forces de Van Der Waals explique seulement l'effet « salting-in »

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

Références :

- [1] D. Nogueira, Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2005.
- [2] M. A. Buch, « Etude Thermodynamique et Cinétique de L'extraction Liquide-Liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal Oxime et un mélange de 2-Ethylhexanal Oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) Phosphorique », Thèse de Doctorat, Université Paris , 2001.
- [3] S.M. Waals, Chemical Process Equipments-Selection and Design, Ed. Elsevier, p.483-485, 1990.
- [4] J.L. Humphrey ,G.E. Keller II , « Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement », Ed. Dunod, p.105-108,112-114, 2001.
- [5] Cours de 1er Année Master GPC-module opérations unitaires, Dr. Bendada, Université OEB L'ARBI BEN MHID.
- [6] J. P. Wauquier, Le raffinage de pétrole : procédés de séparation, tome 2, Ed.Technip, p.65-67,1998.
- [7] S. Ahuja et K. M. Alsante, "Handbook of isolation and characterization of impurities in pharmaceuticals", Ed. Academic Press, volume 5, p.174-177, 2003.
- [8] T.M. Letcher, "Thermodynamics solubility and environmental issues". Elsevier, p.88- 91, 2007.
- [9] K.H. YIM, Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches, Thèse Doctorat, École Centrale Paris, 2013.
- [10] I.A. Bouraqadi.,Extraction Par Solvant : Étude et Modélisation du Système Tributylphosphate - Acides Monocarboxyliques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [11] A. Archane , Etude de L'absorption des Gaz Acides dans des Solvants Mixtes, Développement d'une approche expérimentale originale et modélisation des données par une équation d'état d'électrolytes , thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris,2009.
- [12] R. Rhode, Extraction liquide/liquide.PDF Cours d'extraction liquide-liquide de René Rhode Professeur de Génie Chimique en TS2 chimie Lycée Pradeau La Sède Tarbes, Novembre 1998.
- [13] E. Koller. Aide-mémoire, Génie chimique, 3e édition, DUNOD, Paris, p 202,2009.
- [14] D. Mesnil, La chromatographie de partage centrifuge : définition, application à lissoclinum bistratum, comparaison avec la chromatographie liquide basse pression. Thèse Doctorat, Université de Nantes, 2004.
- [15] S. Çehreli, B. Tatli, P. Bagman, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid+ cyclohexanone) at several temperatures. J. Chem. Thermodynamics, 37,p 1288-1293, 2005.
- [16] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, B. Abbasi Souraki, Ternary equilibrium data of mixtures consisting of 2-butanol, water, and heavy alcohols at T = 298.2 K. J. Chem. Thermodynamics, 49, 39-45, 2012.
- [17] S. Djellouli della. Extraction et séparation des acides lactique et tartrique par solvant diluant. Thèse de magister en génie des procédés. Université de Chelf.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

- [18] J.F Zemaitis, D.M Clark and M. Rafal, Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, Design Institute for Physical Properties (DIPPR) ,1986.
- [19] R.A Robinson, R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, Second ed., London, 1965.
- [20] B. Hribar , N.T. Southall , V. Vlachy and K.A. Dill , How Ions Affect the Structure of Water , J. Am. Chem. Soc., 124 ,p 12302, 2002.
- [21] W. F. McDevit, F. A. Long, The Activity Coefficient of Benzene in Aqueous Salt Solutions”. J. Am. Chem. Soc., 24, p1773–1777, 1952.
- [22] P. K. Grover et R. L. Ryall, Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences, Chemical Reviews, 105, 2005.
- [23] S.H. Lee and J.C. Rasaiah, Molecular Dynamics Simulation of Ion Mobility, J. Phys. Chem., 100 ,1420, 1996.
- [24] M. Govindarajan, P.L. Sabaratnam, Salt effect on liquid-liquid equilibrium of the methyl isobutyl ketone-acetic acid-water system at 35°C, Fluid Phase Equilibria 108, p269-292, 1995.
- [25] L. I. Antropov, Theoretical Electrochemistry, Intl Law & Taxation Pub, 2001.
- [26] J.Z. Setschenow, Anorg. Allg. Chem., cf. ref 13.,158,25, 1926.
- [27] S. Ahuja et K. M. Alsante, Handbook of isolation and characterization of impurities in pharmaceuticals, volume 5, Ed. Academic Press, p.174-177, 2003.
- [28] J. M. Prausnitz, R N. Lichtenthaler et E. G. Azevedo, “Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria”, 3rd edition, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey,1999.
- [29] J. F. Richardson, J. H. Harker et J.R. Backhurst, Chemical Engineering, Volume 2, 5th edition, Ed. Butterworth-Heinemann, p. 721-728, 2002.
- [30] A. Hasseine, A.-H. Meniai et M. Korichi, Salting-out effect of single salts NaCl and KCl on the LLE of the systems (water + toluene + acetone), (water + cyclohexane+2-propanol) and (water + xylene + methanol) , Desalination, 242, p264–276, 2009.

CHAPITRE II
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre II

Revue bibliographique sur la modélisation des équilibres entre phases liquides :

Ce chapitre a donc pour but de donner une idée générale sur les modèles thermodynamiques les plus utilisés pour la modélisation des systèmes non-électrolytes et aussi des systèmes électrolytes tout en insistant sur les idées fondamentales qui ont été à la base de leur développement.

II.1 Définitions :

La thermodynamique est la science fondamentale de l'énergie. Comme toutes les sciences naturelles, elle repose sur des lois formulées à la suite d'observations expérimentales [1].

- Un system thermodynamique est fermé si aucune masse ne traverse ses frontières.
- Un système thermodynamique est isolé si ni masse ni énergie ne peuvent traverser ses frontières.
- Un système thermodynamique est ouvert si de la masse traverse les frontières qui définissent le volume de contrôle qui le présente.

Les paramètres d'état sont les grandeurs physiques qui permettent de décrire l'état d'un système, sa situation à un instant donné, indépendamment de l'évolution passée du système. Ce sont en général la pression, le volume, la température . . . Ils peuvent être extensifs s'ils dépendent des dimensions du système considéré (comme la masse, le volume.), ou bien intensifs dans le cas contraire (c'est le cas de la température) [2].

II.2. Modélisation de l'équilibre entre phases :

Durant les 20 dernières années, la recherche sur l'identification des paramètres d'interaction et le calcul des équilibres entre phases s'est considérablement enrichi grâce, au développement des méthodes d'optimisation. Ces progrès ont permis de résoudre des problèmes auparavant difficulté soluble.

D'un point de vue général, l'estimation des paramètres d'interaction binaires des modèles thermodynamiques se fait par des méthodes d'optimisation, en minimisant à chaque itération une fonction objective adoptée aux problèmes d'équilibre entre phases.

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

Dans la littérature, plusieurs travaux se rapportant au calcul et l'optimisation de l'équilibre entre phases liquides pour les systèmes électrolytes et non-électrolytes [3-4].

La procédure d'identification des paramètres d'interaction est principalement basée sur :

- i) Méthodes d'optimisation déterministes tels que : de la méthode de Nelder & Mead, la méthode des substitutions successives, la méthode de Nelson's, méthode d'optimisation linéaire de contraintes successives, la méthode d'Analyse des intervalles et la méthode de Newton et quasi Newton.
- ii) Méthodes stochastiques tels que : les algorithmes génétiques (GA), la méthode de la recherche de l'harmonie (ARH), la méthode de recherche avec tabous (ART), la méthode d'évolution différentielle (AED), la méthode aléatoire à effet Tunnel (AET) et l'optimisation par essaims particuliers (PSO).

L'approche examinée dans ce travail consiste à utiliser plusieurs solveurs d'optimisation afin de déterminer les paramètres binaires d'interaction et calculer l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires. La performance de ces solveurs est comparée et discutée sur la base de la minimisation de la fonction objective, leur comparaison montre les méthodes d'optimisation utilisées pouvant être plus efficaces que les autres algorithmes.

II.3. Modélisation des équilibres entre les phases liquides :

Dans l'extraction par solvant, on est souvent en face aux problèmes soit de stabilité de phase ou bien le calcul de l'équilibre entre les phases, la simulation est un outil indispensable car elle nous permet d'avoir la nature de phase obtenu (homogène ou hétérogène) et permettre de représenter les données d'équilibres en domaine continue pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeux.

De plus, la simulation par ordinateur nous permet de réduire le nombre d'expériences nécessaires à la conception des procédés chimiques. Cependant, pour arriver à acquérir un modèle convenable, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions et la complexité de ces systèmes. Dans ce cas, l'utilisation des modèles thermodynamiques est presque inévitable.

II.4. Modèles thermodynamiques :

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 (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC...), et, en principe, ces modèles devraient permettre le calcul des équilibres bi-phasiques ou tri-phasiques avec les mêmes jeux de paramètres [5, 6].

II.4.1. Modèles thermodynamiques pour les systèmes non-électrolytes :

Pour les systèmes non-électrolytes, les modèles thermodynamiques les plus utilisés sont : le modèle de Wilson, le modèle UNIQUAC, le modèle NRTL et le modèle UNIFAC...etc. [7].

II.4.1.1. Modèle de Wilson :

Le modèle semi-prédictive de Wilson développée en 1964 par GM. WILSON [11], elle contient uniquement deux paramètres ajustables. Depuis son introduction, sous sa forme binaire, elle a suscité une grande attention en raison de sa capacité de s'adapter aux systèmes fortement non idéaux.

Ce modèle tient compte des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Ces fractions sont liées aux ségrégations locales de molécules provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. Elles sont liées aux ségrégations locales de molécules, provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules.

L'équation de Wilson utilisant seulement deux paramètres ajustables par système binaire a été appliquée par Orye [7] pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité à s'adapter aux systèmes fortement non idéaux. Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Mais l'adaptation de l'équation de Wilson aux mélanges des liquides partiellement miscibles requiert l'introduction d'un troisième paramètre comme indiqué par Scatchard [10]

II.4.1.2. Modèle NRTL (Non Random Two Liquid Equation) :

Le modèle NRTL proposé en 1968 par Renon et Prausnitz [11] assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Il tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent d'une façon non aléatoire. En fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales.

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

Le modèle NRTL donne une meilleure corrélation pour tous les types de mélange comme il peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants. Ce modèle est également fondé sur le concept de composition locale [7] 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.

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 et 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 [12].

II.4.1.3. Modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) :

En 1975 Abrams et Prausnitz [13] ont dérivé à partir de la mécanique statistique, une nouvelle expression pour l'énergie libre d'excès pour les mélanges de molécules qui diffèrent largement dans la taille et la forme.

Le modèle UNIQUAC proposé par Prausnitz considère le système comme étant un ensemble de molécules et comme dans les modèles de Wilson et NRTL, des concentrations locales sont employées. Ce modèle se compose de deux termes :

- Un terme combinatoire qui prend en considération les différences de la taille et de la forme entre molécules.
- Un terme résiduel, qui tient en compte les interactions entre molécules, et qui a la forme d'un terme de compositions locales.

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 [5].

Abrams et Prausnitz ont constaté que pour les systèmes liquide-vapeur, L'équation UNIQUAC a des performances proches de celles de l'équation NRTL, mais avec un nombre de paramètres binaires moindre [14] et plus précis que le modèle de Wilson.

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

L'équation UNIQUAC a des performances proches de celles de l'équation NRTL, mais avec un nombre de paramètres binaires moindre [14].

II.4.1.4. Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) :

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 [5]

L'équation UNIFAC (Uniquafonctional Group Activity Coefficient) : proposé par Fredenslund et Prausnitz, (1975) [15]. Comme son nom l'indique, l'équation UNIFAC est dérivée d'UNIQUAC. Chaque molécule dans le mélange est décrite en termes de groupes fonctionnels.

L'idée fondamentale du développement de cette théorie est que tandis qu'il y a des milliers de composés chimiques d'intérêt pour la technologie chimique, le nombre des groupes fonctionnels qui constituent ces composés est beaucoup plus petit. Par conséquent, si on suppose que la propriété physique d'un fluide est la somme des contributions apportées par les groupes fonctionnels de la molécule, on obtient une technique possible pour corréler les propriétés d'un très grand nombre de fluides en termes d'un nombre beaucoup plus restreint de paramètres qui caractérisent la contribution des différents groupes.

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, ainsi se comportant que l'on imagine 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 [5]

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

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 [5].

L'équation UNIFAC permet effectivement de représenter correctement 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 [14]

II.4.2. Modèles thermodynamiques pour les systèmes électrolytes :

Le développement de la modélisation des solutions d'électrolytes s'est fait suivant plusieurs approches que l'on peut classer en deux catégories à savoir une approche théorique et les méthodes empiriques, bien que cette distinction soit arbitraire. Les méthodes empiriques peuvent avoir une base théorique (le modèle de Pitzer par exemple) et les modèles dits théoriques peuvent être utilisés en incorporant des hypothèses et approximations qui les rapprochent des méthodes semi-empiriques [16]

II.4.2.1. Les modèles théoriques :

Dans ce type d'approche, les représentations des propriétés thermodynamiques reposent sur la considération des forces d'interactions intermoléculaires qui tiennent compte, notamment des interactions électrostatiques. Ces modèles utilisent les propriétés physiques propres aux espèces composant la solution telles que les rayons ioniques, les constantes diélectriques, les moments dipolaires..., pour prédire les propriétés macroscopiques de ces systèmes.

II.4.2.2. Les modèles empiriques et semi-empiriques :

La complexité des solutions d'électrolytes présentes dans les procédés industriels ne permettant pas en général une bonne représentation par les modèles théoriques. Des modèles semi-empiriques dérivant de modèles théoriques et de modèles empiriques ont été développés parallèlement. Ces modèles sont généralement construits en ajoutant au terme électrostatique (souvent Debye-Hückel) des termes pour tenir compte de façon, souvent, implicite des phénomènes de solvation

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

Dans les modèles semi-empiriques il est habituel d'admettre deux contributions : une résultante des forces à longue distance et l'autre résulte des forces à courte distance.

Les termes de Debye-Huckel ou de Pitzer sont souvent utilisés pour représenter les forces à longue distance. Pour les forces à courte distance, les modèles les plus utilisés sont les modèles NRTL, Wilson, UNIQUAC, UNIFAC,

II.4.2.2.1. Modèles Basés Sur NRTL :

Le premier travail scientifique publié sur les solutions électrolytes utilisant le modèle NRTL était par Cruz et Renon [17]. Le modèle est utilisé pour la corrélation du coefficient d'activité ionique moyen et du coefficient osmotique pour des solutions aqueuses binaires des électrolytes partiellement ou complètement dissociés à 298.15°K

Ce modèle a été développé à partir des modèles de composition locale, qui sont appréciés pour leur capacité à représenter, entre autres, des propriétés d'équilibres liquide-vapeur des systèmes non électrolytiques. Le terme de composition locale utilisé dans ce modèle, permet de tenir compte des interactions à courte distance entre les ions, les solutés moléculaires et les molécules du solvant.

Deux hypothèses sont à la base du développement de ce modèle :

- D'abord, ils considèrent qu'il n'y a aucune interaction entre les espèces ioniques semblables (répulsion entre ions identiques).

- En second lieu, ils supposent que la distribution des cations et des anions autour d'une molécule de solvant centrale est telle que la charge ionique locale nette est nulle (électroneutralité locale).

Le modèle résultant à deux paramètres ajustables donne de bons résultats pour la corrélation des données thermodynamiques de plusieurs systèmes incluant un solvant et un électrolyte complètement dissocié sur une large gamme de concentration et de température

Ce terme est une modification du modèle NRTL exprimé par :

$$\frac{x_{ji}}{x_{iii}} = \frac{x_j}{x_i} G_{ji} \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}) \\ \tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \end{cases}$$

g_{ji} : représente l'énergie d'interaction entre les espèces i et j .

x_i : la fraction molaire globale du composé

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

α_{ji} et τ_{ji} : sont des paramètres ajustables du modèle.

α_{ji} : est un paramètre qui tient compte du caractère non aléatoire de la distribution de i et j autour de i .

L'extension du modèle aux électrolytes a été proposée par Austgen [18]. Il faut intervenir un nombre important des paramètres à ajuster, pour tenir compte de toutes les interactions au sein de la solution. Des hypothèses ont été émises pour simplifier cette approche et réduire le nombre de paramètres ajustables, comme c'est le cas dans les travaux de Cruz et Renon et Ball et al [19,20].

II.4.2.2.2. Modèles Basés Sur NRF :

C'est la nouvelle version du modèle NRTL de Renon et de Prausnitz [21] en termes des facteurs non aléatoires, NRF (Non Random Factor), a été proposée par Haghtalab et col. [22-23] formellement semblables à celui proposé par Panayiotou et Vera [24]. Ce modèle se compose de deux contributions dues aux forces à longue distance, représentées par la théorie de Debye-Huckel, et des forces à courte distance, ces dernières représentées par le terme NRF. Avec seulement deux paramètres ajustables par électrolyte, le modèle est valide pour une large gamme de concentration d'électrolyte. Le modèle présenté produit uniformément de meilleurs résultats et reproduit bien les données expérimentales. [25]

II.4.2.2.3. Modèles Basés Sur l'Equation de Wilson :

Le modèle de Wilson a été étendu aux systèmes électrolytes par plusieurs auteurs :

Khoshkbarshi et col. [26] ont étendu le modèle de Wilson pour les non électrolytes aux solutions d'électrolyte. Similairement aux extensions du modèle NRTL aux solutions d'électrolyte [22-27], les interactions à longue distance sont représentées par le modèle de Pitzer-Debye-Huckel [30-32] et les interactions à courte distance dans ce modèle sont exprimées par l'équation de Wilson [28].

Khoshkbarshi et col. [25] dans leur modèle suppose l'existence de trois types de cellules locales avec un cation, anion ou solvant comme molécule centrale. A cause de la répulsion forte entre les ions identiques (like-ion), ils ont supposé que seuls les ions de charge opposée puissent exister dans le voisinage immédiat d'un ion central. Le modèle a été appliqué à plusieurs systèmes d'électrolytes simples et il a été démontré qu'il peut représenter les coefficients d'activité ioniques moyens avec une bonne précision.

Macedo *et col.* [29] dans une étude récente donne une forme modifiée du modèle de Wilson. Le modèle se compose de deux contributions : une due aux forces à longue distance représentée par l'équation de Pitzer [30] et l'autre est due aux forces à courte distance décrites par une expression de composition locale ayant la même forme que le modèle de Wilson pour les non électrolytes. Avec seulement deux paramètres ajustables par électrolyte, Le modèle proposé par Macedo

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

représente les coefficients d'activité ioniques moyens des électrolytes d'une manière très satisfaisante.

II.4.2.2.4. Modèles Basés Sur UNIQUAC :

L'application du modèle UNIQUAC pour les systèmes avec électrolytes a été premièrement développée par Christensen et col. [30]. Ce modèle développé à partir de la théorie de composition locale [31], a été étendu pour représenter des solutions d'électrolytes forts en solution aqueuse et en solvants mixtes. L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès fait intervenir un terme d'électrolyte pour représenter les interactions à longue distance dues aux ions, et un terme dérivé du modèle UNIQUAC pour représenter les interactions à courte distance entre toutes les espèces au sein de la solution. Ainsi, l'enthalpie libre molaire d'excès totale s'écrit :

$$g^E = g_{ELEC}^E + g_{UNIQUAC}^E \quad (II.2)$$

Le terme UNIQUAC est la somme de deux contributions énergétiques différentes :

↳ Une contribution qui tient compte des différences de taille entre les particules (terme combinatoire) :

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatoire UNIQUAC}} = \sum_i x_i \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (II.3)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \\ \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \end{cases}$$

r_i et q_i sont des paramètres de taille du corps pur correspondant, respectivement, au volume et à la surface.

↳ La deuxième contribution tient compte des interactions entre les divers composés. Elle est exprimée par le terme résiduel suivant :

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{résiduel UNIQUAC}} = - \sum_i x_i q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \psi_{ji} \right) \quad (II.4)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \psi_{ji} = \exp\left(\frac{-a_{ji}}{T}\right) \\ a_{ji} = u_{ji} - u_{ii} \end{cases}$$

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

u_{ji} et u_{ii} sont des énergies d'interaction, considérés comme des paramètres binaires du modèle.

Ce modèle a été étendu initialement pour représenter l'influence d'électrolytes forts sur les équilibres de solvants purs et de mélanges de solvants. La représentation des coefficients d'activité moyens des espèces ioniques, et l'activité de l'eau dans des solutions binaires d'électrolytes forts est satisfaisante [32]. A forte concentration, un terme supplémentaire de type Guggenheim a été ajouté afin d'améliorer la représentation des données expérimentales. L'inconvénient de ce modèle est que le terme UNIQUAC fait intervenir beaucoup de paramètres binaires, dont certains dépendent de la température.

II.4.2.2.5. Modèles Basés Sur UNIFAC :

Malgré son importance pour les systèmes non électrolytes, le modèle de contribution de groupe UNIFAC de Fredenslund et col. [33] n'a pas été utilisé autant prévu pour décrire les forces à courte distance dans les systèmes électrolytes. Suivant les idées de Macedo et col. [34], dans leur modèle ont substitué l'équation UNIQUAC par l'équation originale UNIFAC avec les mêmes paramètres d'interaction entre les groupes de solvant rapportés par Gmehling [35]. Leur modèle prédit l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes Sel-mélange de solvant avec une bonne précision

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

Références :

- [1] Y.A Cengel, M.A. Boles, And M. Lacroix, Thermodynamique : Une Approche Pragmatique, De Boeck Supérieur,2009.
- [2] C. Baruteau , Introduction à la Thermodynamique et à la physique statistique,Ecole Normale Supérieure De Cachan,2002.
- [3] A. Merzougui, A. Hasseine, D. Laiadi, Liquid-liquid Equilibria of {n-heptane + toluene +Aniline} ternary system: experimental data and correlation, Fluid Phase Equilibria 308, p142-147,2011.
- [4] A. Bonilla-Petriciolet, J.G. Segovia-Hernández, Fluid Phase Equilib. 289, p110- 121 ,2010.
- [5] D. Laiadi, Etude Du Transfert De Matière Multi- Constituant Dans Les Procédés De Séparation Avec Transfert Et Réaction Chimique, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2013.
- [6] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, And E.G. De Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall Ptr 1999.
- [7] R.V. Orye , and J.M. Prausnitz , Ind. Eng. Chem., 57, 18, 1965.
- [8] A.Merzougui , Etude Expérimentale Et Prédicative De L'équilibre Liquide-Liquide Du Système Ternaire N-Heptane+Toluène+Aniline, Mémoire De Magistère, Université De Biskra, 2010.
- [9] G. Scatchard, and G. M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc, 86, 133, 1964.
- [10] J.M. Prausnitz, W.Frederico Tavares, AIChE J. 50 , 739-761, 2004.
- [11] E.J. Henley and J.D. Seader, Equilibrium-Stage Separation Operations In Chemical Engineering Wiley, 1981.
- [12] A. Fredenslund , L.J Russell and J.M Prausnitz , Group Contribution Coefficients in Non ideal Liquid Mixtures , AIChE Journal, 21, 6, 1086, 1975.
- [13] J. Schwartzentruber, Equilibres Liquide-Liquide De Mélanges Ternaires, Mac. Couverture Géographique, France, 26 Juillet 2010.
- [14] D.S. Abrams, And J.M. Prausnitz. Aiche J. 21 , 116-128, 1975.
- [15] S. Ghizellaoui, Etude Expérimentale et Modélisation de l'effet du sel sur l'Equilibre Liquide-Liquide. Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [16] J. L. Cruz, H. A. Renon, New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentrations. AIChE Journal, 24, 817, 1978.
- [17] D. M. Austgen, Model of Vapour-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas – Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation. Ind. Eng. Chem.Res., 28: 1060, 1989.
- [18] F. X. Ball, W. Fürst et H. Renon, Representation of Deviation from Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model. AIChE Journal, 31 (8): 1233-1240,1985.
- [19] J. L. Cruz et H. Renon, A new Thermodynamics Representation of Binary Electrolytes Solutions No-Ideality in the Whole range of Concentration. AIChE, 24:817, 1978.
- [20] Functions for Liquid Mixtures, AIChE J., 14, 135, 1968.
- [21] A. Haghtalab, H. Vera, AIChE J., 34, 803, 1988.
- [22] A. Haghtalab, H. Vera, J. Sol.Chem., 20, 479, 1991b.
- [23] C. Panayiotou, and J.H. Vera, Fluid Phase Equilibria., 5, 55, 1980.
- [24] L.A. Bromley , AIChE J., 19, 313, 1973.
- [25] E. Zhao, M. Yu, E.S. Robert, Mohamed K., Fluid Phase Equilibria., 173, 161, 2000.
- [26] A. Haghtalab, J.H. Vera, . AIChE J., 37, 147 ,1991.
- [27] G.M. Wilson ,Vapor- Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. J. Am. Chem. Soc, 86, 127, 1964.
- [28] Xin Xu and A. Eugenia, Ind. Eng. Chem. Res, 42, 5702, 2003.
- [29] K.S. Pitzer., Electrolytes., J. Am. Chem. Soc., 102, 2902, 1980a.
- [30] C. Christensen, B. Sander, Aa. Fredenslund, and P. Rasmussen, Fluid Phase Equilibria, 13,

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

- 297, 1983.
- [31] A. Marcilla, F. Ruiz, J. Campos et M. Asensio, Purification of Wet Process Phosphoric Acid by Solvent Extraction with Dibutyl Ether. Part I. Study of the Impurities Distribution . Solvent Extraction and Ion Exchange, 7(2): 211-221, 1989 b.
- [32] F. Ruiz, A. Marcilla, A. M. Ancheta et J. A. Caro, Purification of Wet Process Phosphoric Acid by Solvent Extraction with. Isoamyl Alcohol. Part II. Study of the Impurities Distribution. Solvent Extraction and Ion Exchange, 3(3):345-356, 1985.
- [33] A. Fredenslund, L.J. Russeland, J.M. Prausnitz, AICHE Journal, 21,1086-1099, 1975.
- [34] E. A. Macedo, P. Skovborg, P. Rasmussen, Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent Water Mixtures., Chem. Eng. Sci, 45, 875,1990.
- [35] G. Jurgen , P. Rasmussen , A. Fredenslund, Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev, 21, 118, 1982.

CHAPITRE III :

Matériels et Méthodes expérimentales

Chapitre III

Matériels et Méthodes Expérimentales

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour les systèmes non-électrolytes et électrolytes (Eau+2-méthylaziridine + Dichlorométhane), (Eau + 2-butanone), (Eau + 2-butanone + sel) à 25°C et 30°C sous pression 101.1 KPa. La détermination des données d'équilibre liquide-liquide a été réalisée par la méthode de point trouble [1-7].

La deuxième partie est consacrée à la modélisation et l'optimisation de l'équilibre liquide-liquide des mélanges étudiés. Les données expérimentales ont été corrélées à l'aide d'un réseau de neurones artificiels (ANN) et d'un modèle thermodynamique UNIQUAC étendu modifié.

III. 1. Produits chimiques utilisés :

Comme connu, pour un système d'extraction liquide-liquide il y a au moins trois constituants : Le diluent, le soluté et le solvant ; outre que ces constituants notre système contient un sel.

III. 1.1. Le diluent:

L'eau distillée, c'est le liquide dans lequel on dissout le soluté au premier lieu.

Tableau III-1 : Quelques propriétés physico-chimiques de l'eau.

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Formule	H ₂ O	Point de fusion	0°C
Etat physique	Liquide	Température d'ébullition	100 °C
Couleur	Incolore	Masse molaire	18 g/mol
Odeur	Inodore		

III. 1.2. Le soluté :

2-méthylaziridine (C₃H₇N, numéro CAS : 75-55-8, structure chimique illustrée à la Fig.1), c'est une amine secondaire et la plus petite aziridine chirale [1]. La 2-méthylaziridine (MA) est un

liquide incolore clair avec une odeur d'ammoniac qui est complètement miscible à l'eau et à la plupart des autres solvants organiques [2].

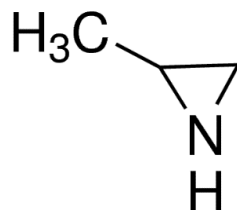


Figure III-1 : structure chimique de 2-méthylaziridine.

a. Propriétés physico-chimiques :

Le tableau ci-après représente quelques caractéristiques de 2-méthylaziridine

Tableau III-2 : Propriétés physico-chimiques de 2-méthylaziridine.

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Formule	C ₃ H ₇ N	Point de fusion	-63 °C
Etat physique	Liquide	Température d'ébullition	66-67°C
Couleur	Incolore	Viscosité	0.6 mm ² /s (25°C)
Odeur	Analogue à l'ammoniac	Densité	0.808 g/mL
Masse molaire	57.096 g/mol	Solubilité dans l'eau	Miscible

a. Utilisations:

- MA utilisé principalement dans la modification des résines de revêtement de surface au latex pour améliorer l'adhérence, en tant qu'intermédiaire pour améliorer les produits en papier (c'est-à-dire modifier les propriétés des fibres et du papier) [1-3].
- Il peut également être utilisé comme modificateur pour le contrôle de la viscosité dans l'industrie des additifs pétroliers et comme flocculant dans le raffinage du pétrole [3-4].
- Le MA peut également être trouvé dans un certain nombre d'industries agrochimiques, de caoutchoucs, de colorants, de peinture, de photographie, de résines échangeuses d'ions et de produits pharmaceutiques [5-6].

III. 1.3. Les sels :

- Chlorure de sodium:

Tableau III-3 : Quelques propriétés physiques de chlorure de sodium [7].

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Etat physique	Solide, Cristaux cubiques	Solubilité dans l'eau	357-391,2 g/L
Couleur	Blanc	Masse molaire	58,443g/mol
Formule	NaCl	Moment dipolaire :	9,00117 D

- Chlorure de potassium:

Tableau III-4 : Quelques propriétés physiques de chlorure de potassium [7].

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Etat physique	Solide, Cristaux cubiques	Solubilité dans l'eau	340 g/L à 20 °C
Couleur	Blanc	Masse molaire	74,551g/mol
Formule	KCl	Moment dipolaire :	10,269 D

- Chlorure de Lithium:

Tableau III-5 : Quelques propriétés physiques de chlorure de Lithium [7].

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Etat physique	Solide, Cristaux hygroscopiques ou poudre	Solubilité dans l'eau	769 g/L L'eau froide 1250 g/L L'eau chaude
Couleur	Incolores à blancs	Masse molaire	42,394g/mol
Formule	LiCl	Moment dipolaire :	7,12887 D

- Chlorure de Calcium:

Tableau III-6 : Quelques propriétés physiques de chlorure de Calcium [7].

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Etat physique	Solide, Cristaux très hygroscopiques	Solubilité dans l'eau	745 g/L à 20 °C
Couleur	Incolores	Masse molaire	110,984 g/mol
Formule	CaCl ₂	Moment dipolaire :	-

- Chlorure de Magnésium:

Tableau III-7 : Quelques propriétés physiques de chlorure de Magnésium [7].

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Etat physique	Solide de formes variables,	Solubilité dans l'eau	542 g/l à 20 °C
Couleur	Blanc	Masse molaire	95,211g/mol
Formule	MgCl ₂	Moment dipolaire :	-

III.2. Matériel utilisée:

- ✓ Balance électronique.
- ✓ Agitateur + un barreau magnétique.
- ✓ Béchers, pipette, spatule.
- ✓ Ampoule à décanter, support.

III. 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.

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

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

Partie droite de la courbe : on prépare par pesée une série des mélanges binaires (diluant + soluté) à l'aide d'une balance électrique, l'agitation des mélanges est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante. On titre par le solvant jusqu'à l'apparition d'un trouble (jusqu'au point où le mélange binaire commence à 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 à : 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 obtenues en poids (masses) à des fractions massiques est déterminée par la relation suivante :

$$x_i = \frac{m_i}{m_T} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

x_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)

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

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (diluant + soluté + solvant) de masse égale 100g mais avec des concentrations différentes.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 4 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 125 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.

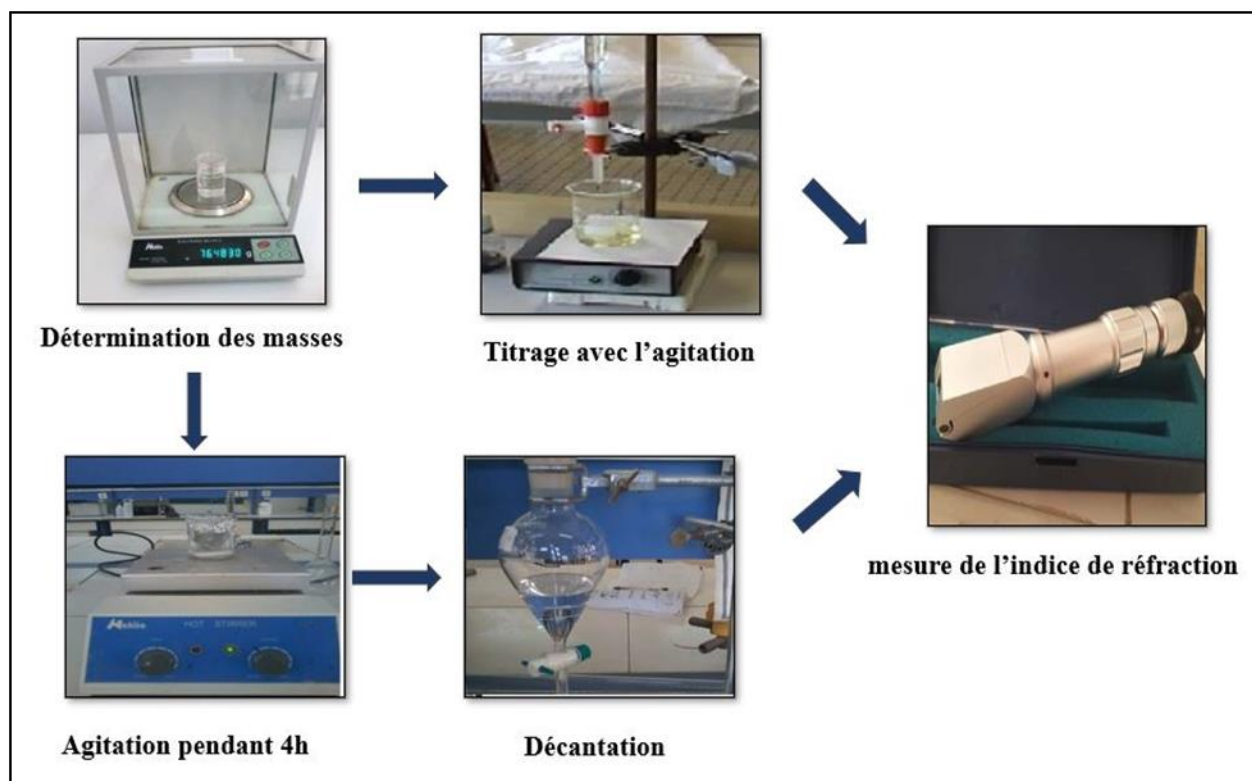


Figure III-2 : Différentes étapes de travail.

III.4. Détermination des compositions des phases à l'équilibre :

III.4 .1. Composition de l'extrait :

a. La fraction massique du diluant :

L'eau, étant immiscible avec solvant, n'existe pas dans la phase extrait ;

$$x_A^E = 0 \quad (III.2)$$

b. La fraction massique de Solvant :

$$x_B^E = \frac{m_B^E}{m^E} \quad (III.3)$$

m_B^E : Masse de solvant dans la phase extrait, elle ne varie pas (immiscible avec l'eau) ; on prend alors la masse initiale du solvant.

m^E : Masse totale d'extrait.

c. La fraction massique du soluté :

$$x_C^E = \frac{m_C^E}{m^E} \quad (\text{III.4})$$

m_C^E : Masse de soluté dans la phase extrait.

En considérant que la phase organique ne contient que le solvant et la quantité extraite du soluté, on écrit :

$$m^E = m_C^E + m_B^E \quad \text{Cela donne} \quad m_C^E = m^E - m_B^E$$

L'équation III.4 s'écrit alors comme suit :

$$m_C^E = \frac{m^E - m_B^E}{m^E} \quad (\text{III.5})$$

d. La fraction massique du sel :

Le sel ne se dissout pas dans la phase organique, la teneur de cette dernière en sel sera alors nulle.

$$x_S^E = 0 \quad (\text{III.6})$$

III.4.2. Composition de raffinat :

a. La fraction massique du diluent :

$$x_A^R = \frac{m_A^R}{m^R} \quad (\text{III.7})$$

m^R : Masse totale de raffinat.

m_A^R : Masse de diluant dans la phase raffinat ; elle reste invariable car les phases sont immiscibles, on prend alors la masse initiale de l'eau.

b. La fraction massique du solvant :

$$x_B^R = 0 \quad (\text{III.8})$$

Le solvant n'existe pas dans la phase raffinat à cause de son immiscibilité totale avec l'eau.

c. La fraction massique du soluté :

$$x_C^R = \frac{m_C^R}{m^R} \quad (\text{III.9})$$

m_C^R : Masse de soluté dans la phase raffinat ; La quantité de soluté, par le fait de l'extraction, est distribuée entre les deux phases aqueuse et organique ; la masse totale de soluté sera alors la somme, on écrit :

$$m_C = m_C^R + m_C^E \quad \text{Cela donne} \quad m_C^R = m_C - m_C^E$$

L'équation (III.9) s'écrit alors comme suit :

$$x_C^R = \frac{m_C - m_C^E}{m^R} \quad (\text{III.10})$$

Références :

- [1] U. Steuerle, R. Feuerhake, A. ziridines, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [2] O. Kirk, Encyclopedia of Chemical technology, 4 Ed.; John Wiley and sons: New York, 1991.
- [3] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 6377, 2-Methylaziridine. Retrieved October 22, 2020.
- [4] L. Fishbein, Potential Industrial Carcinogens and Mutagens, Volume 4, 1st Edition, Elsevier Science Ltd, 1979.
- [5] P.A. Gembitskii, N.M. Liom, A.S. Zhuk, Russ. Chem. Rev. 35 105–122,1966.
- [6] L. Fishbein, W.G. Flamm, H.L. Falk, Chemical Mutagens, Academic Press, pp.412-152, New York, 1970.
- [7] <https://en.wikipedia.org/wiki/> (page consulté le 14/12/2018).

CHAPITRE IV :
ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME
{Eau+2-methylaziridine+Dichlorométhane }

Chapitre IV

Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus (expérimentales et de la modélisation). Ce chapitre est subdivisé en deux parties, La première est consacrée aux résultats expérimentaux de l'équilibre entre phases liquides des systèmes électrolytes.

La deuxième partie est consacrée à la modélisation et l'optimisation de l'équilibre liquide-liquide des mélanges étudiés. L'estimation des paramètres d'interaction binaires de modèle thermodynamique NRTL, est basée sur un code de Matlab.

Résultats expérimentaux :

IV.1. Étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système ternaire Eau (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) :

Dans cette partie de ce chapitre, nous présentons les différents résultats expérimentaux de l'effet des sels NaCl, KCl, LiCl et CaCl₂ sur l'équilibre liquide-liquide du système ternaire (Eau+2-methylaziridine + Dichlorométhane) à 298.15 K obtenus.

Dans cette étude expérimentale, on suppose que :

- La solubilité de sel est nulle dans la phase riche en solvant (Dichlorométhane).
- Les concentrations des sels sont 0%, 5% et 10% de l'eau (Eau salée).

IV.1.1. Système (Eau + 2-methylaziridine + Dichlorométhane) à 25°C :

IV.1.1.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux, sont présentés dans la figure (IV.1) et montrés dans le tableau (IV.1).

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

Tableau IV.1. Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système :
Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Eau	2-methylaziridine	Dichlorométhane	n_D
0.0578	0	0.9422	1.4111
0.0582	0.0491	0.8927	1.4109
0.0639	0.0941	0.842	1.4096
0.0814	0.1539	0.7647	1.4095
0.1435	0.1939	0.6626	1.4067
0.2195	0.2188	0.5617	1.4052
0.4478	0.2413	0.3109	1.3632
0.5495	0.2362	0.2143	1.3618
0.6476	0.2087	0.1437	1.3556
0.7536	0.169	0.0774	1.3522
0.8266	0.1139	0.0595	1.3468
0.8897	0.0568	0.0535	1.342
0.941	0	0.059	1.3375

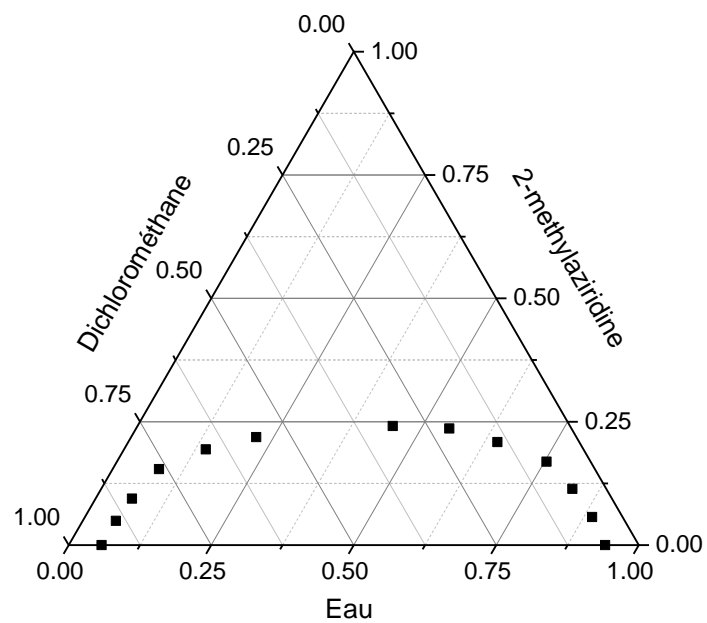


Figure IV.1 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système :
Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.1.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.2) et illustrés dans la figure (IV.2)

Tableau IV.2 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système Eau (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.9019	0.0441	0.054	0.0574	0.0084	0.9342
0.8736	0.0716	0.0548	0.0575	0.0157	0.9268
0.8521	0.0909	0.057	0.0586	0.0228	0.9186
0.8088	0.1272	0.064	0.0585	0.0361	0.9054
0.7768	0.1513	0.0719	0.0583	0.0509	0.8908
0.7274	0.1788	0.0938	0.0606	0.0684	0.871
0.6954	0.1907	0.1139	0.0631	0.0837	0.8532

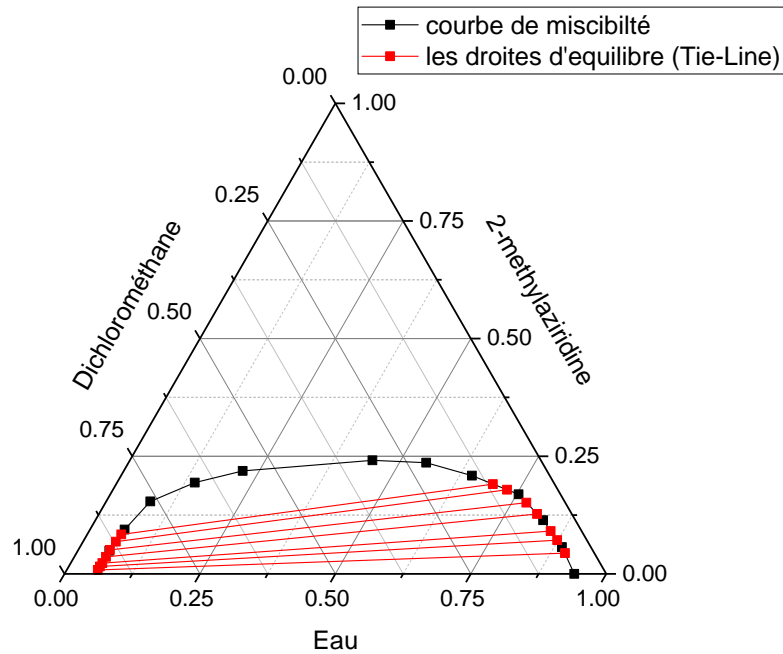


Figure IV.2 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système : Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.2. Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + NaCl (5%) à 25°C :

IV.1.2.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions massiques, sont présentés dans la figure (IV.3) et montrés dans le tableau (IV.3)

Tableau IV.3. Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Eau	2-methylaziridine	Dichlorométhane	n _D
0.0505	0	0.9495	1.4119
0.037	0.0485	0.9145	1.4121
0.0409	0.0945	0.8646	1.4115
0.0604	0.1539	0.7857	1.4102
0.1189	0.1942	0.6869	1.4082
0.1981	0.2191	0.5828	1.4061
0.5723	0.2378	0.1899	1.3629
0.6705	0.2112	0.1183	1.357
0.7609	0.1724	0.0667	1.3538
0.8462	0.1152	0.0386	1.3483
0.9078	0.0595	0.0327	1.3437
0.9531	0	0.0469	1.3405

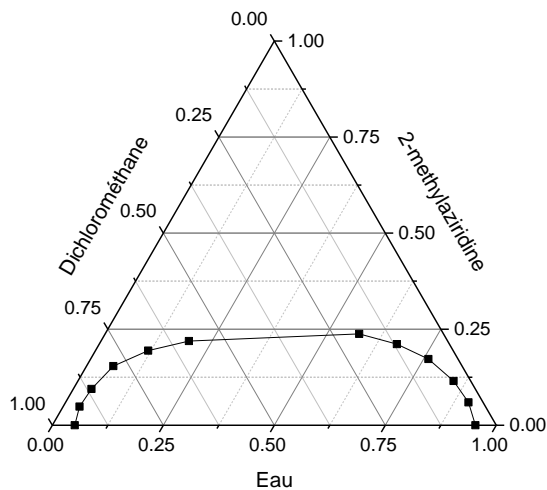


Figure IV.3 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ NaCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.2.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.4) et illustrés dans la figure (IV.4)

Tableau IV.4 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ NaCl (5%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.9153	0.0497	0.035	0.0468	0.0151	0.9381
0.8902	0.0755	0.0343	0.0429	0.0255	0.9316
0.8731	0.0909	0.036	0.0431	0.0379	0.919
0.8381	0.1203	0.0416	0.0392	0.0513	0.9095
0.8023	0.1448	0.0529	0.0386	0.0716	0.8898
0.7567	0.1742	0.0691	0.0309	0.0895	0.8796
0.7236	0.1885	0.0879	0.0289	0.1022	0.8689
0.9153	0.0497	0.035	0.0468	0.0151	0.9381

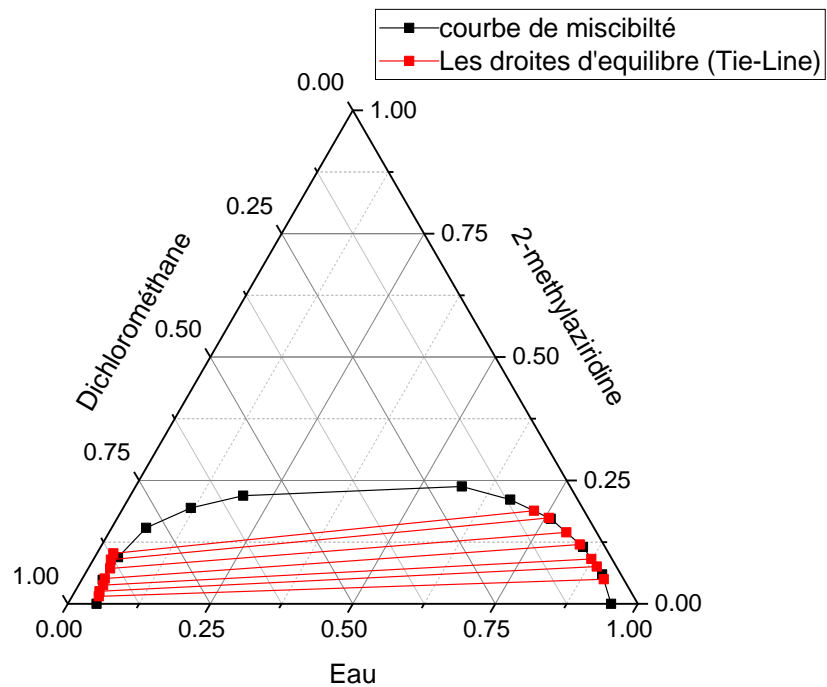


Figure IV.4 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du {Eau+ NaCl (5%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.3. Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + NaCl_(10%)) à 25°C :

IV.1.3.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (IV.5) et montrés dans le tableau (IV.5).

Tableau IV.5. Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Eau	2-methylaziridine	Dichlorométhane	n _D
0.0323	0	0.9677	1.4128
0.021	0.0498	0.9292	1.4129
0.0236	0.0948	0.8816	1.4125
0.0412	0.158	0.8008	1.411
0.0956	0.1969	0.7075	1.4092
0.1718	0.2191	0.6091	1.4071
0.5805	0.2405	0.179	1.3681
0.6808	0.2145	0.1047	1.3643
0.7703	0.1767	0.053	1.3593
0.8554	0.1203	0.0243	1.3547
0.9162	0.0654	0.0184	1.351
0.9598	0	0.0402	1.3471

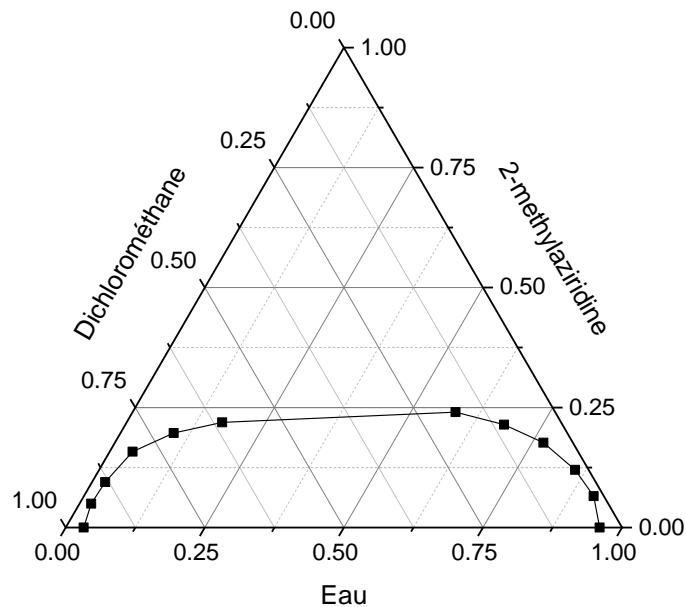


Figure IV.5 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ NaCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.3.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.6) et illustrés dans la figure (IV.6)

Tableau IV.6 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ NaCl (10%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.9242	0.0534	0.0224	0.0284	0.0201	0.9515
0.9024	0.0779	0.0197	0.0264	0.0294	0.9442
0.8887	0.0909	0.0204	0.0241	0.042	0.9339
0.8671	0.1101	0.0228	0.0235	0.0588	0.9177
0.8227	0.1424	0.0349	0.0228	0.0792	0.898
0.7796	0.1703	0.0501	0.0122	0.0991	0.8887
0.745	0.1874	0.0676	0.0098	0.1184	0.8718

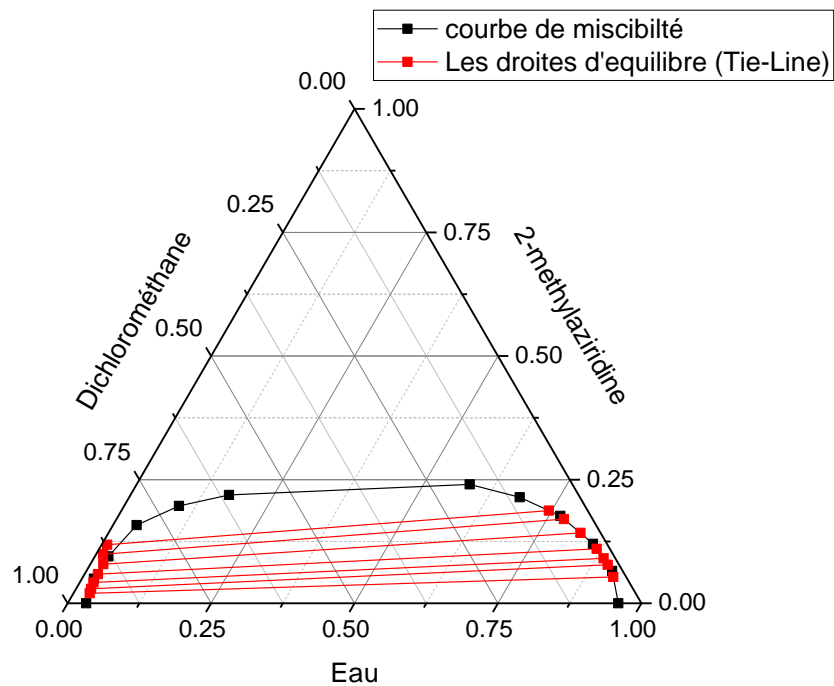


Figure IV.6 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système {Eau+ NaCl (10%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.4. Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + KCl (5%)) à 25°C :

IV.1.4.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (IV.7) et montrés dans le tableau (IV.7)

Tableau IV.7. Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau + KCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Eau	2-methylaziridine	Dichlorométhane	n _D
0.055	0	0.945	1.4116
0.0483	0.0494	0.9023	1.4112
0.0528	0.0938	0.8534	1.4103
0.073	0.1532	0.7738	1.4093
0.1313	0.1936	0.6751	1.4073
0.2103	0.2174	0.5723	1.4058
0.5617	0.2385	0.1998	1.3626
0.6595	0.2097	0.1308	1.3565
0.7414	0.1826	0.076	1.3534
0.8363	0.1145	0.0492	1.3476
0.8991	0.0588	0.0421	1.3429
0.9512	0	0.0488	1.3392

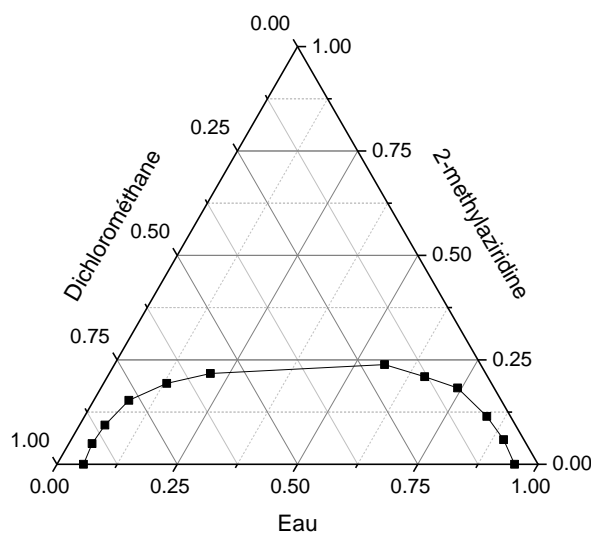


Figure IV.7 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ KCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.4.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.8) et illustrés dans la figure (IV.8)

Tableau IV.8 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ KCl (5%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.9095	0.0469	0.0436	0.0533	0.0124	0.9343
0.8863	0.0703	0.0434	0.0518	0.0239	0.9243
0.8673	0.087	0.0457	0.0537	0.0357	0.9106
0.8277	0.1207	0.0516	0.0489	0.0526	0.8985
0.7933	0.1461	0.0606	0.0502	0.0698	0.88
0.7511	0.1755	0.0734	0.041	0.0868	0.8722
0.7197	0.1898	0.0905	0.0403	0.0979	0.8618

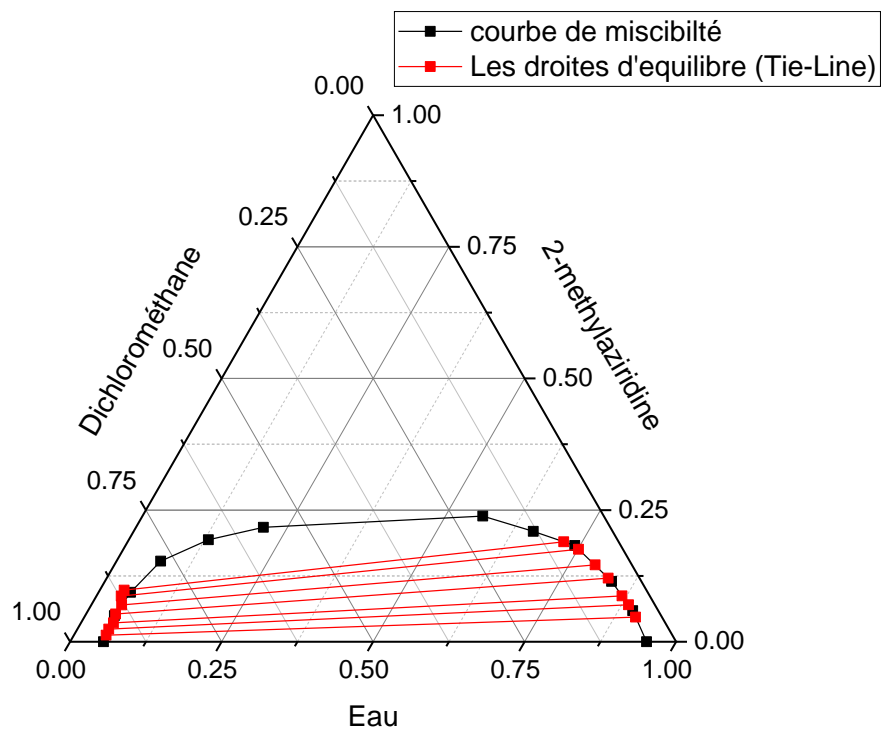


Figure IV.8 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du {Eau+ KCl (5%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.5. Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + KCl_(10%)) à 25°C :

IV.1.5.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (IV.9) et montrés dans le tableau (IV.9).

Tableau IV.9 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ KCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Eau	2-methylaziridine	Dichlorométhane	n _D
0.0352	0	0.9648	1.4116
0.0321	0.0477	0.9202	1.4119
0.0348	0.0928	0.8724	1.4106
0.054	0.1519	0.7941	1.4098
0.1061	0.1929	0.701	1.4078
0.1906	0.2177	0.5917	1.4064
0.611	0.2391	0.1499	1.3669
0.6884	0.2141	0.0975	1.3631
0.7689	0.176	0.0551	1.3581
0.8447	0.1189	0.0364	1.3535
0.9072	0.0639	0.0289	1.3496
0.9678	0	0.0322	1.3466

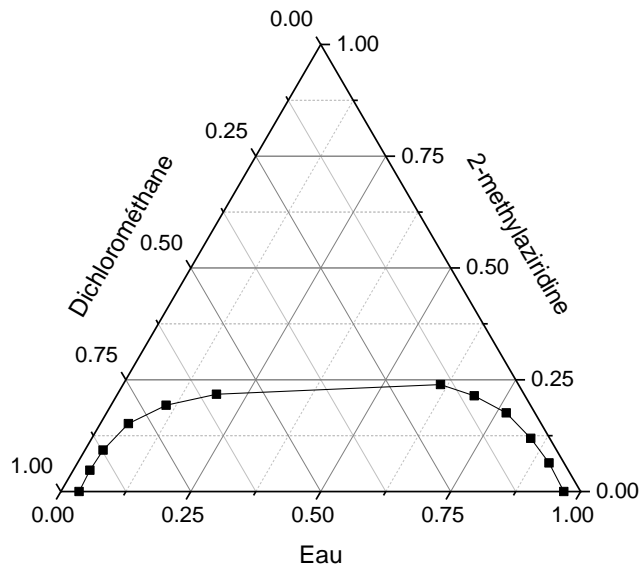


Figure IV.9 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ KCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.5.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la le tableau (IV.10) et illustrent dans la figure (IV.10).

Tableau IV.10 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ KCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.9125	0.0571	0.0304	0.0347	0.0166	0.9487
0.8967	0.0723	0.031	0.0334	0.0255	0.9411
0.8794	0.0887	0.0319	0.0337	0.0423	0.924
0.8489	0.1145	0.0366	0.033	0.0575	0.9095
0.8008	0.1519	0.0473	0.029	0.0814	0.8896
0.7602	0.1805	0.0593	0.0266	0.0955	0.8779
0.7332	0.193	0.0738	0.0274	0.1098	0.8628

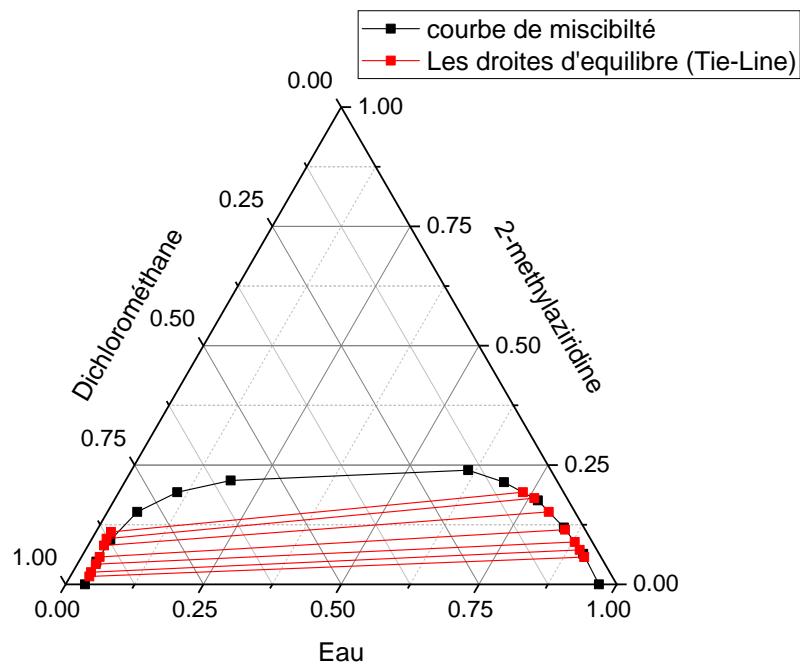


Figure IV.10 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système {Eau+ KCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.6. Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + MgCl₂ (5%)) à 25°C :

IV.1.6.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (IV.11) et montrés dans le tableau (IV.11)

Tableau IV.11/ Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau + MgCl₂(5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Eau	2-methylaziridine	Dichlorométhane	n _D
0.0208	0	0.9792	1.4145
0.0121	0.0511	0.9368	1.4138
0.0159	0.0961	0.888	1.4132
0.0347	0.1552	0.8101	1.4116
0.0936	0.1969	0.7095	1.4096
0.1685	0.2204	0.6111	1.4075
0.5812	0.2385	0.1803	1.364
0.6819	0.2119	0.1062	1.3579
0.7721	0.1746	0.0533	1.3547
0.8556	0.116	0.0284	1.3494
0.9123	0.0605	0.0272	1.3446
0.962	0	0.038	1.3414

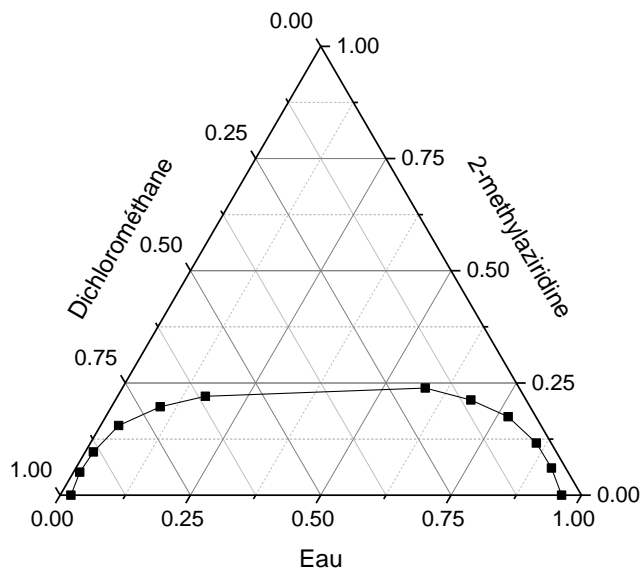


Figure IV.11 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ MgCl₂ (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.6.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.12) et illustrés dans la figure (IV.12)

Tableau IV.12: la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ MgCl₂ (5%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.9179	0.0547	0.0274	0.0182	0.0132	0.9686
0.8987	0.0742	0.0271	0.0177	0.0218	0.9605
0.8779	0.0945	0.0276	0.0155	0.0324	0.9521
0.8454	0.1229	0.0317	0.0142	0.0409	0.9449
0.8197	0.1415	0.0388	0.0142	0.0695	0.9163
0.7959	0.1584	0.0457	0.0157	0.0908	0.8935
0.7591	0.18	0.0609	0.0157	0.1106	0.8737

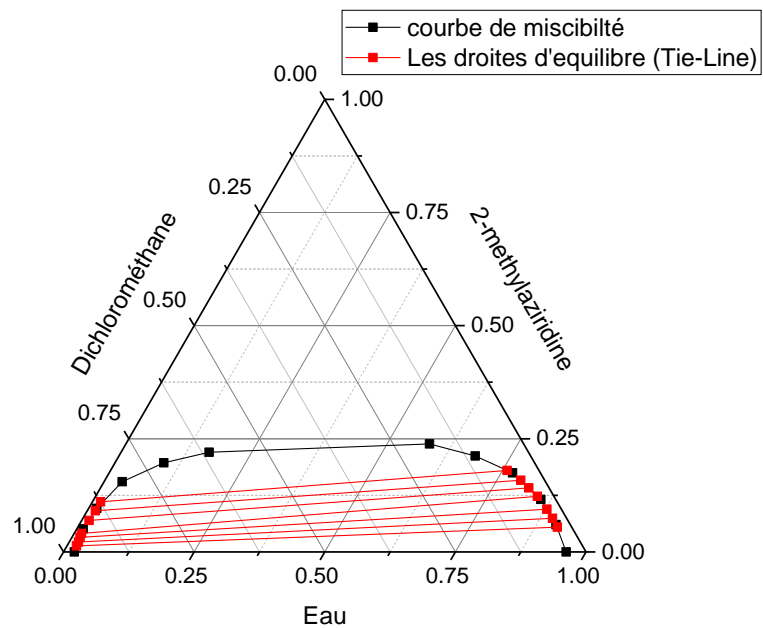


Figure IV.12 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du {Eau+ MgCl₂ (5%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.7. Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + MgCl₂(10%)) à 25°C :

IV.1.7.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (IV.13) et montrés dans le tableau (IV.13).

Tableau IV.13: Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ MgCl₂ (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Eau	2-methylaziridine	Dichlorométhane	n _D
0.0063	0	0.9937	1.4155
0.0022	0.0537	0.9441	1.4147
0.0031	0.0975	0.8994	1.4136
0.0133	0.1586	0.8281	1.4121
0.0703	0.1983	0.7314	1.4102
0.1452	0.2238	0.631	1.408
0.5905	0.2449	0.1646	1.3712
0.689	0.2208	0.0902	1.3669
0.7811	0.1818	0.0371	1.3626
0.8628	0.1247	0.0125	1.3579
0.9196	0.0683	0.0121	1.3542
0.968	0	0.032	1.3502

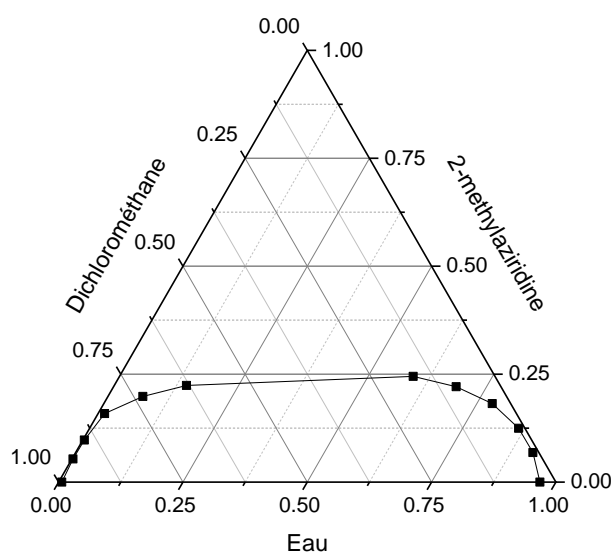


Figure IV.13 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ MgCl₂ (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.7.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la le tableau (IV.14) et illustrés dans la figure (IV.14)

Tableau IV.14 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ MgCl₂ (10%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.9295	0.0519	0.0186	0.0051	0.0188	0.9761
0.9116	0.0766	0.0118	0.0045	0.0268	0.9687
0.893	0.095	0.012	0.0039	0.0363	0.9598
0.8728	0.1151	0.0121	0.0038	0.0461	0.9501
0.8415	0.1396	0.0189	0.0033	0.0703	0.9264
0.8153	0.1581	0.0266	0.0034	0.0896	0.907
0.7911	0.1746	0.0343	0.0036	0.1107	0.8857

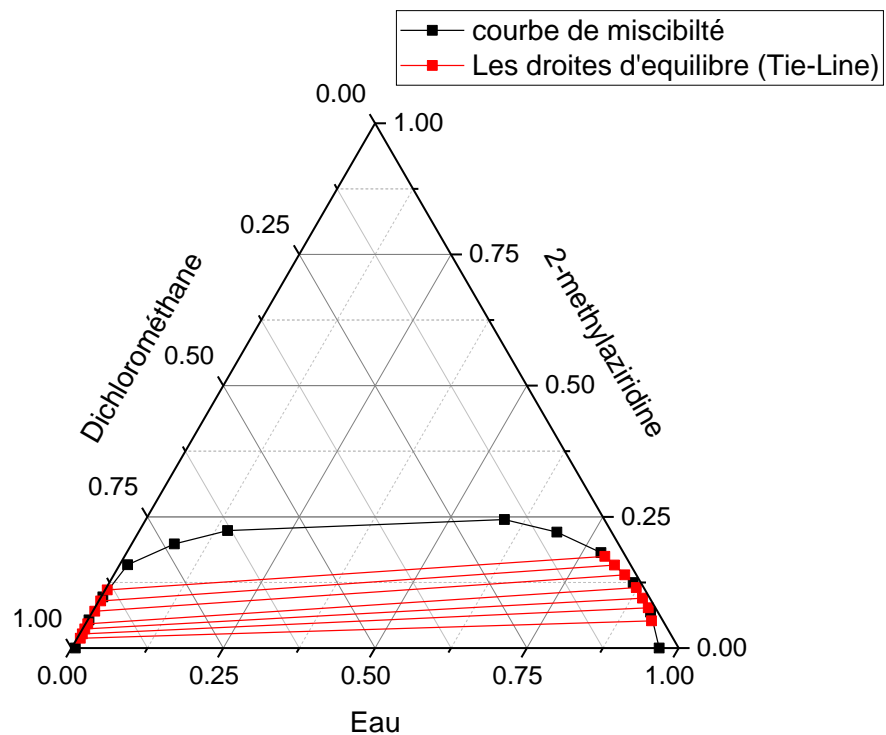


Figure IV.14 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système {Eau+ MgCl₂ (10%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.8. Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + LiCl (5%)) à 25°C :

IV.1.8.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (IV.15) et montrés dans le tableau (IV.15)

Tableau IV.15 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau + LiCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Eau	2-methylaziridine	Dichlorométhane	n_D
0.0338	0	0.9662	1.4133
0.0228	0.0518	0.9254	1.4132
0.0266	0.0961	0.8773	1.4124
0.0475	0.1552	0.7973	1.4107
0.1055	0.196	0.6985	1.4091
0.1822	0.2204	0.5974	1.4067
0.5899	0.2383	0.1718	1.3634
0.6842	0.2112	0.1046	1.3576
0.7708	0.1738	0.0554	1.3545
0.8583	0.1167	0.025	1.3487
0.9145	0.0603	0.0252	1.3443
0.9637	0	0.0363	1.3412

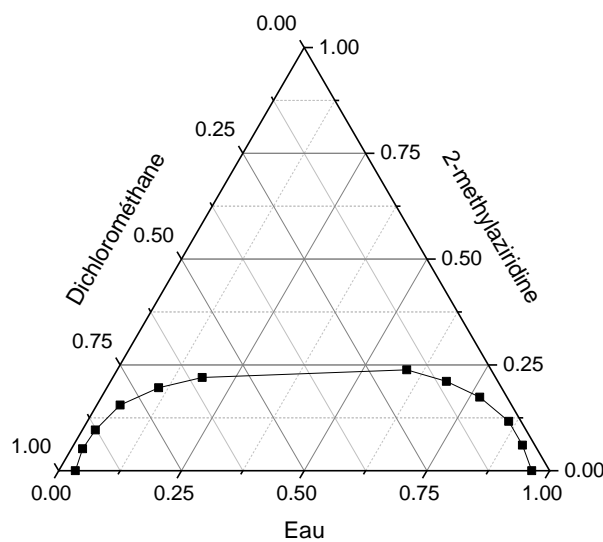


Figure IV.15 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ LiCl (5%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.8.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.16) et illustrés dans la figure (IV.16)

Tableau IV.16 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ LiCl (5%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.9215	0.0524	0.0261	0.0321	0.0195	0.9484
0.9011	0.0742	0.0247	0.028	0.0287	0.9433
0.8829	0.0922	0.0249	0.0269	0.0386	0.9345
0.8495	0.1225	0.028	0.025	0.0579	0.9171
0.8174	0.1435	0.0391	0.0231	0.0785	0.8984
0.7837	0.1655	0.0508	0.0213	0.0925	0.8862
0.7637	0.1764	0.0599	0.0232	0.1122	0.8646

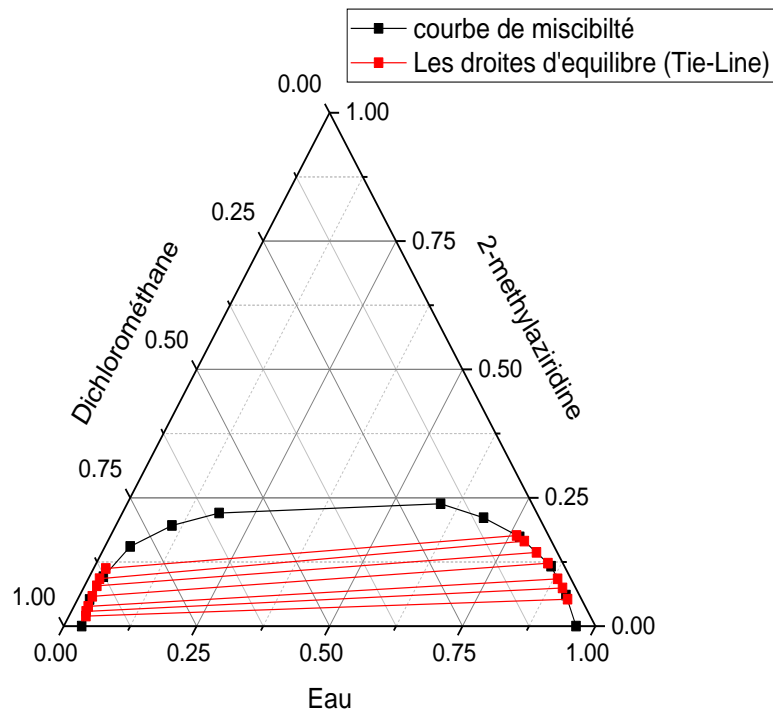


Figure IV.16 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du {Eau+ LiCl (5%) } (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.9. Système (Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) + LiCl_(10%)) à 25°C :

IV.1.9.1. Courbe de miscibilité :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans la figure (IV.17) et montrés dans le tableau (IV.17).

Tableau IV.17. Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ LiCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Eau	2-methylaziridine	Dichlorométhane	n _D
0.0194	0	0.9806	1.4139
0.009	0.0524	0.9386	1.4137
0.0093	0.0995	0.8912	1.4131
0.0278	0.1613	0.8109	1.4111
0.0843	0.1983	0.7174	1.4095
0.1628	0.2225	0.6147	1.4074
0.5805	0.242	0.1775	1.3692
0.6808	0.2179	0.1013	1.3656
0.7703	0.1789	0.0508	1.3611
0.8554	0.1225	0.0221	1.3564
0.9162	0.0668	0.017	1.353
0.9628	0	0.0372	1.3488

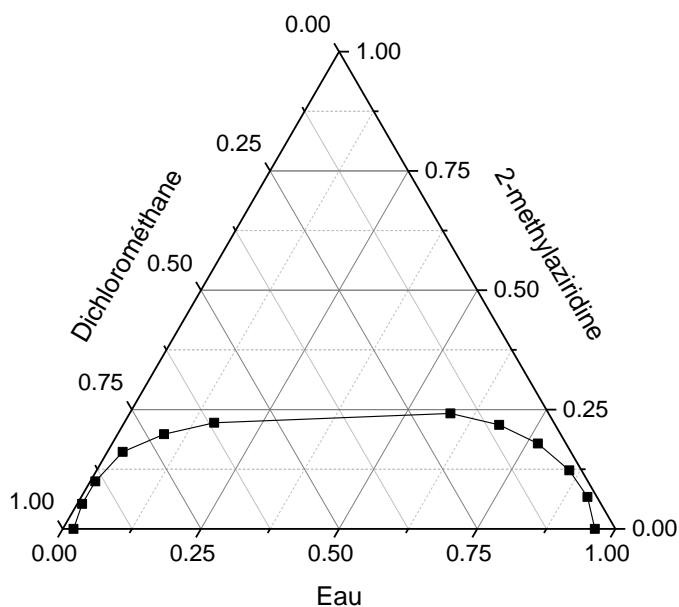


Figure IV.17 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système {Eau+ LiCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

IV.1.9.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.18) et illustrés dans la figure (IV.18).

Tableau IV.18 : la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : {Eau+ LiCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

Phase Raffinat			Phase Extrait		
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0.9275	0.0508	0.0217	0.0161	0.0164	0.9675
0.9108	0.0723	0.0169	0.0143	0.0268	0.9589
0.8903	0.0907	0.019	0.012	0.0372	0.9508
0.8562	0.1214	0.0224	0.0101	0.0476	0.9423
0.829	0.1396	0.0314	0.0092	0.0744	0.9164
0.7954	0.1627	0.0419	0.0093	0.0959	0.8948
0.7552	0.1859	0.0589	0.0087	0.1106	0.8807

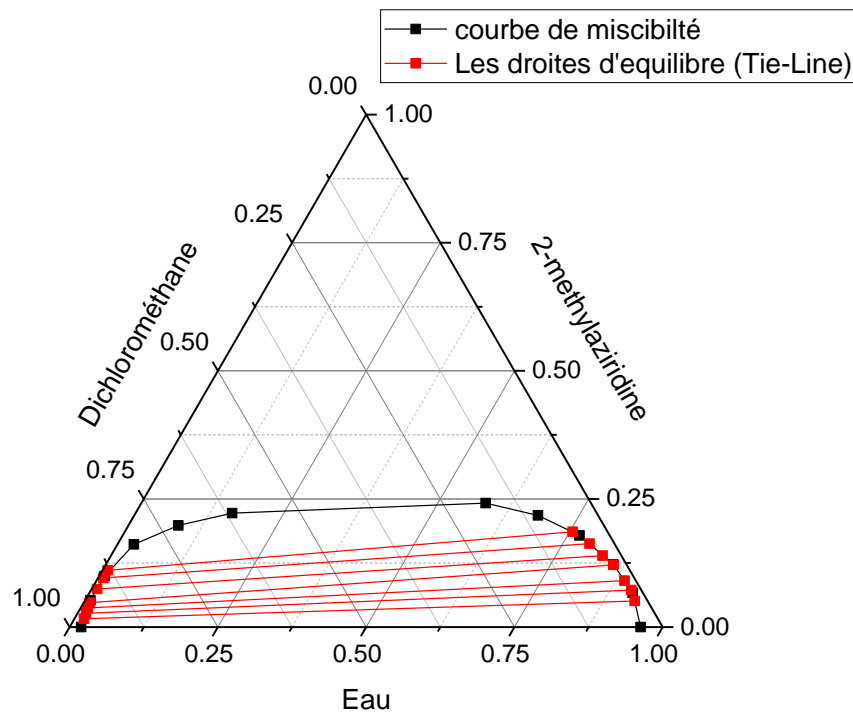


Figure IV18 : Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système {Eau+ LiCl (10%)} (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

IV.1.2. Comparaison de l'effet de sel :

Dans cette partie on a comparé l'effet de la concentration de plusieurs sels (NaCl, KCl, MgCl₂, LiCl) sur l'équilibre "liquide-liquide" du système ternaire (Eau+2-methylaziridine+ Dichlorométhane) (figure IV.19). On observe que la région hétérogène

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

pour le cas de concentration de sel égale 10% est plus grande par rapport les autres concentrations.

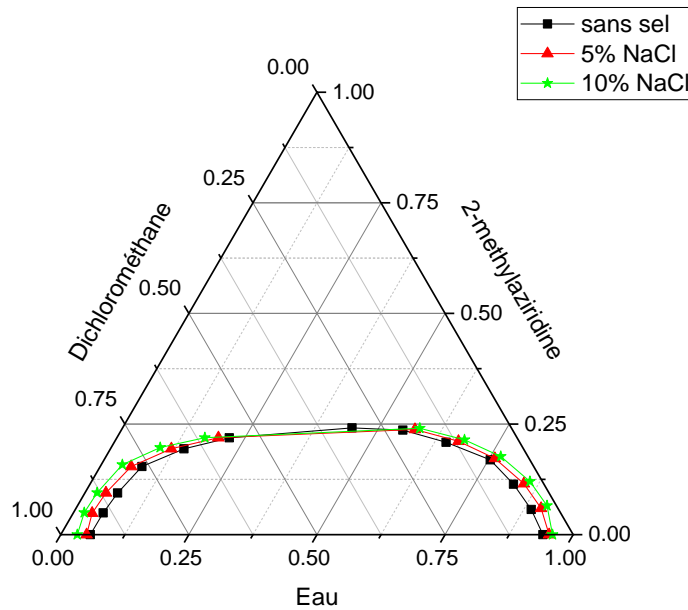


Figure IV.19 : Comparaison de l'effet de NaCl sur le diagramme de phases du système : {Eau+ NaCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K et P = 101KPa.

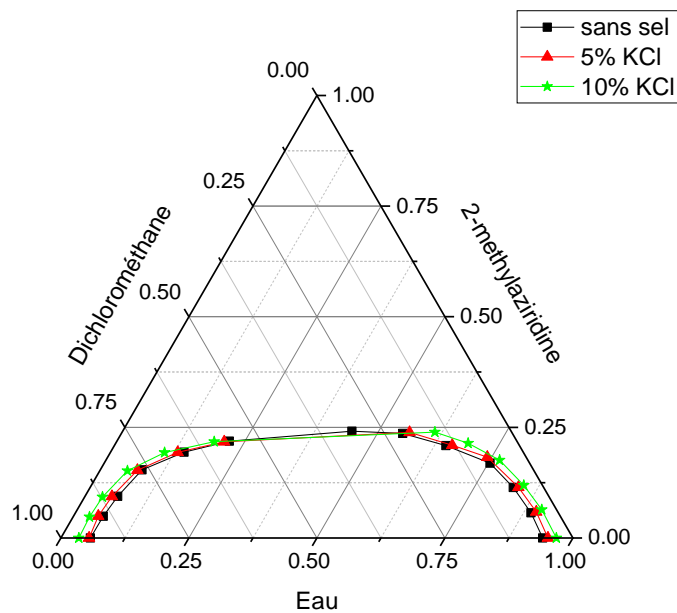


Figure IV.20 : Comparaison de l'effet de KCl sur le diagramme de phases du système : {Eau+ KCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K et P = 101KPa.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

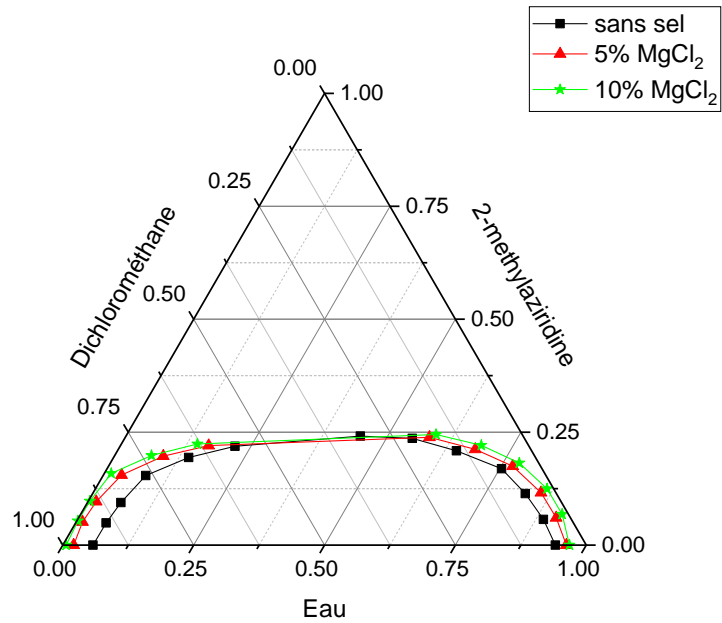


Figure IV.21 : Comparaison de l'effet de $MgCl_2$ sur le diagramme de phases du système : {Eau+ $MgCl_2$ } (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à $T = 298.15$ K et $P = 101$ KPa.

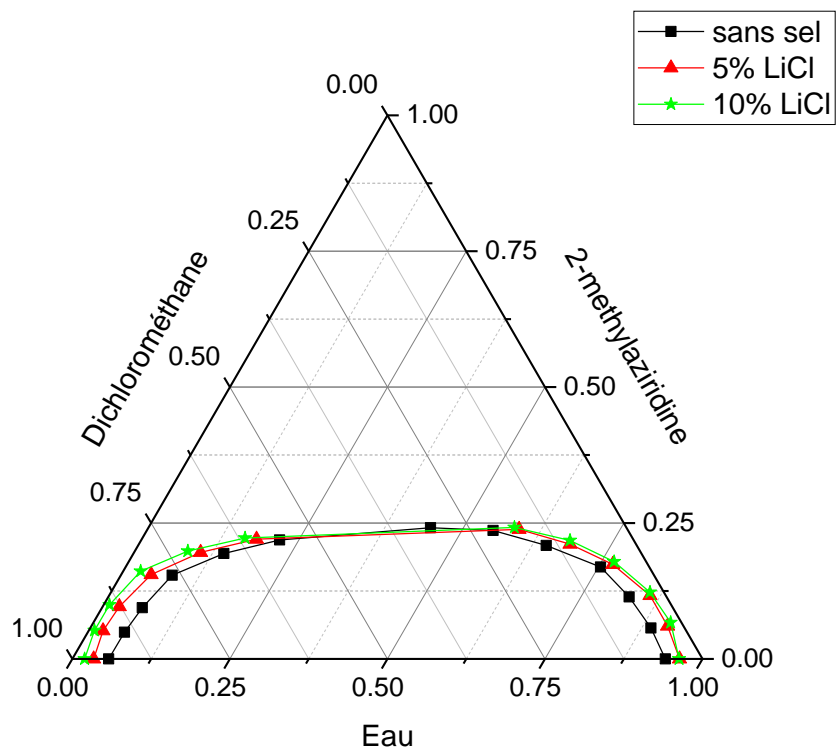


Figure IV.22 : Comparaison de l'effet de $LiCl$ sur le diagramme de phases du système : {Eau+ $LiCl$ } (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à $T = 298.15$ K et $P = 101$ KPa.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

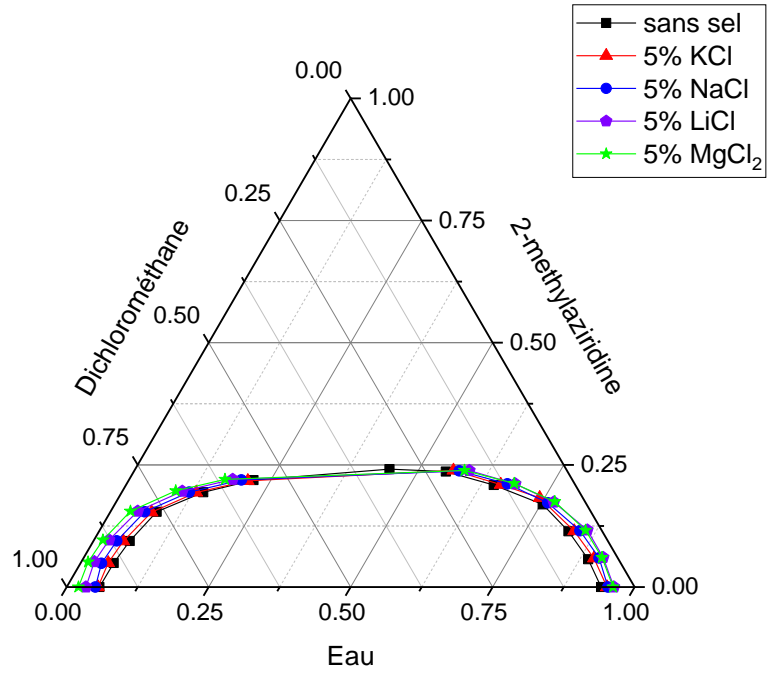


Figure IV.23 : Comparaison de l'effet de concentration des sels sur le diagramme de phases du système : {Eau+ sel_(5%)} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K et P = 101KPa.

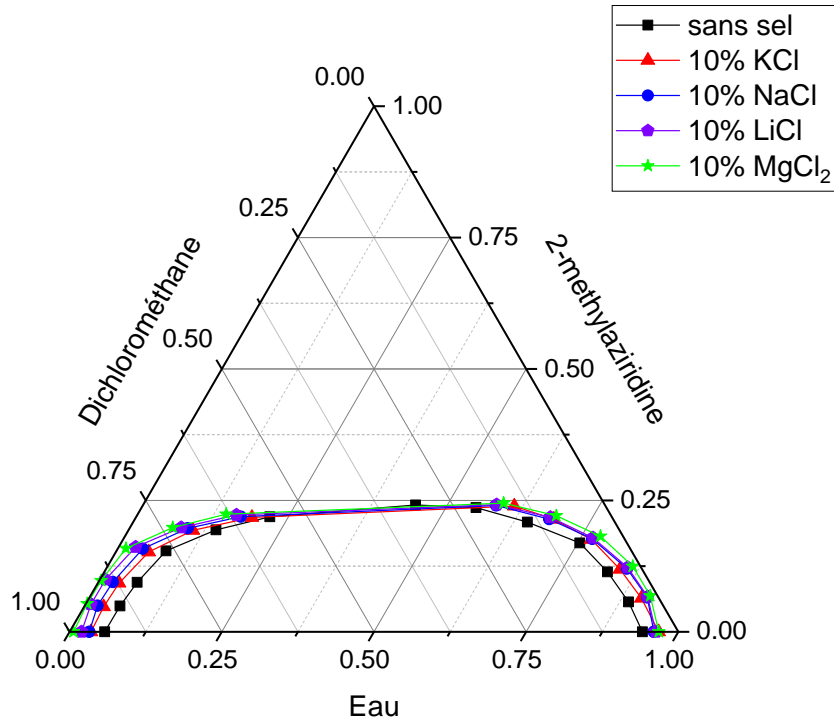


Figure IV.24 : Comparaison de l'effet de concentration des sels sur le diagramme de phases du système : {Eau+ sel_(10%)} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K et P = 101KPa.

IV.1.3. Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide :

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction. On définit alors les différents paramètres : le coefficient de distribution(D) et la sélectivité(S).

IV.1.3.1 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 en équilibre.

Le coefficient de distribution D_i ($i=1,2$ pour le diluant et le soluté, respectivement) est défini par [1-6] :

$$D_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}} \quad (\text{IV.1})$$

Où, x_{13} , x_{23} , x_{11} et x_{21} , sont les fractions molaires des diluants et soluté dans la phase extrait et raffinat respectivement et qui sont déterminés à partir de l'analyse des phases (voir la partie expérimentale).

IV.1.3.2. Facteur de Sélectivité(S) :

Dans le cas où on cherche à choisir un solvant pour séparer un soluté, on doit prendre également en compte la sélectivité pour le solvant.

Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation S qui est donné par [1-6] :

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{(x_{23}/x_{21})}{(x_{13}/x_{11})} \quad (\text{IV.2})$$

Les tableaux ci-dessous donne les valeurs expérimentales du coefficient de distribution D_i et de sélectivité S du système : Eau+ (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à différents sels (NaCl, KCl, LiCl et MgCl₂) respectivement en fonction de la fraction massique.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

Tableau IV.19: Coefficient de distribution(*D*) et la sélectivité (*S*) du système : {Eau+ NaCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

D_{Eau}	$D_{2\text{-methylaziridine}}$	<i>S</i>
Sans sels		
0.0636	0.1905	2.9929
0.0658	0.2193	3.3314
0.0688	0.2508	3.6472
0.0723	0.2838	3.9238
0.0751	0.3364	4.4825
0.0833	0.3826	4.5919
0.0907	0.4389	4.8370
5% NaCl		
0.0511	0.3038	5.9421
0.0482	0.3377	7.0085
0.0494	0.4169	8.4462
0.0468	0.4264	9.1172
0.0481	0.4945	10.2777
0.0408	0.5138	12.5817
0.0399	0.5422	13.5750
10% NaCl		
0.0307	0.3764	12.2491
0.0293	0.3774	12.9005
0.0271	0.4620	17.0382
0.0271	0.5341	19.7057
0.0277	0.5562	20.0688
0.0156	0.5819	37.1853
0.0132	0.6318	48.0300

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

Tableau IV.20: Coefficient de distribution(D) et la sélectivité (S) du système : {Eau+ KCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à $T = 298.15$ K.

D_{Eau}	$D_{2\text{-methylaziridine}}$	S
5% KCl		
0.0586	0.2644	4.5115
0.0584	0.3400	5.8169
0.0619	0.4103	6.6274
0.0591	0.4358	7.3764
0.0633	0.4778	7.5499
0.0546	0.4946	9.0606
0.0560	0.5158	9.2116
10% KCl		
0.0380	0.2907	7.6450
0.0372	0.3527	9.4690
0.0383	0.4769	12.4444
0.0389	0.5022	12.9183
0.0362	0.5359	14.7976
0.0350	0.5291	15.1207
0.0374	0.5689	15.2236

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

Tableau IV.21: Coefficient de distribution(D) et la sélectivité (S) du système : {Eau+ LiCl} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à $T = 298.15$ K.

D_{Eau}	$D_{2\text{-methylaziridine}}$	S
Sans sels		
0.0636	0.1905	2.9929
0.0658	0.2193	3.3314
0.0688	0.2508	3.6472
0.0723	0.2838	3.9238
0.0751	0.3364	4.4825
0.0833	0.3826	4.5919
0.0907	0.4389	4.8370
5% LiCl		
0.0348	0.3721	10.68
0.0311	0.3868	12.45
0.0305	0.4187	13.74
0.0294	0.4727	16.06
0.0283	0.5470	19.36
0.0272	0.5589	20.56
0.0304	0.6361	20.94
10% LiCl		
0.0174	0.3228	18.5981
0.0157	0.3707	23.6093
0.0135	0.4101	30.4292
0.0118	0.3921	33.2386
0.0111	0.5330	48.0235
0.0117	0.5894	50.4120
0.0115	0.5949	51.6438

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

Tableau IV.22: Coefficient de distribution(D) et la sélectivité (S) du système : {Eau+ CaCl₂} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à T = 298.15 K.

D_{Eau}	$D_{2\text{-methylaziridine}}$	S
Sans sels		
0.0636	0.1905	2.9929
0.0658	0.2193	3.3314
0.0688	0.2508	3.6472
0.0723	0.2838	3.9238
0.0751	0.3364	4.4825
0.0833	0.3826	4.5919
0.0907	0.4389	4.8370
5% MgCl₂		
0.0198	0.2413	12.1706
0.0197	0.2938	14.9174
0.0177	0.3429	19.4190
0.0168	0.3328	19.8128
0.0173	0.4912	28.3527
0.0197	0.5732	29.0596
0.0207	0.6144	29.7086
10% MgCl₂		
0.0055	0.3622	66.0191
0.0049	0.3499	70.8758
0.0044	0.3821	87.4923
0.0044	0.4005	91.9934
0.0039	0.5036	128.4133
0.0042	0.5667	135.8985
0.0046	0.6340	139.3260

D'après les tableaux (IV-19, IV-20, IV-21, IV-22) et les figures (IV.25 et IV.26), on note que toutes les valeurs du facteur de séparation de 2-methylaziridine (D_2) obtenus sont supérieures à 1 (variant entre 0.1905 et 0.6340), ce qui signifie la capacité du Dichlorométhane à extraire le 2-methylaziridine de l'eau. Ainsi, on constate que le solvant (Dichlorométhane) a un facteur de séparation (S) plus élevé (variant 2.9929 et 139.3260)

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

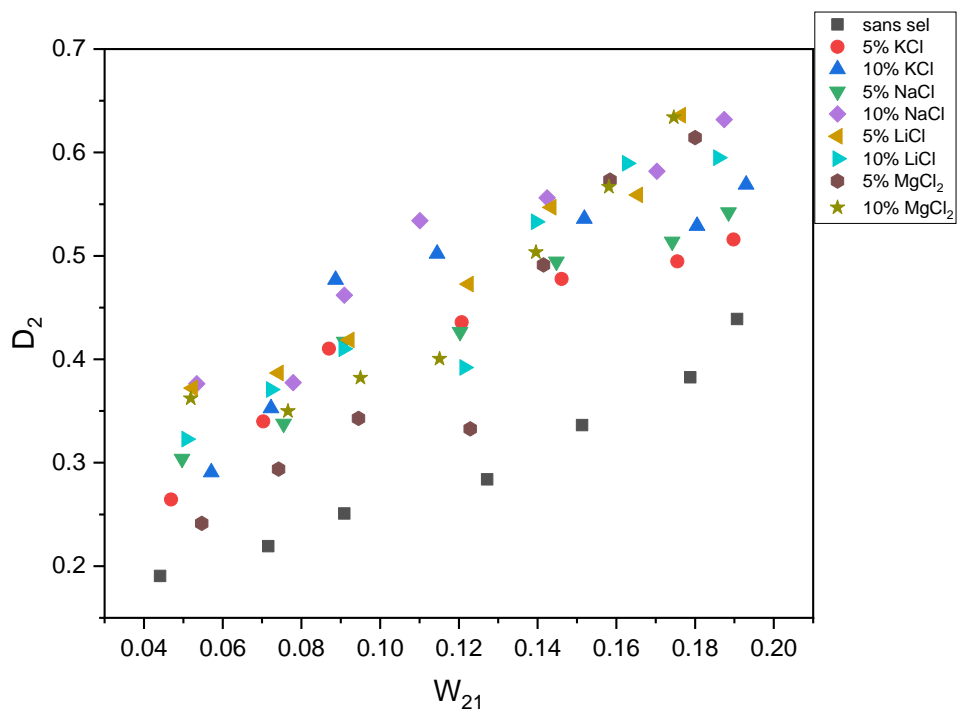


Figure IV.25: Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction massique en 2-methylaziridine dans la phase aqueuse du système ternaire { Eau + sels } (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à 298K.

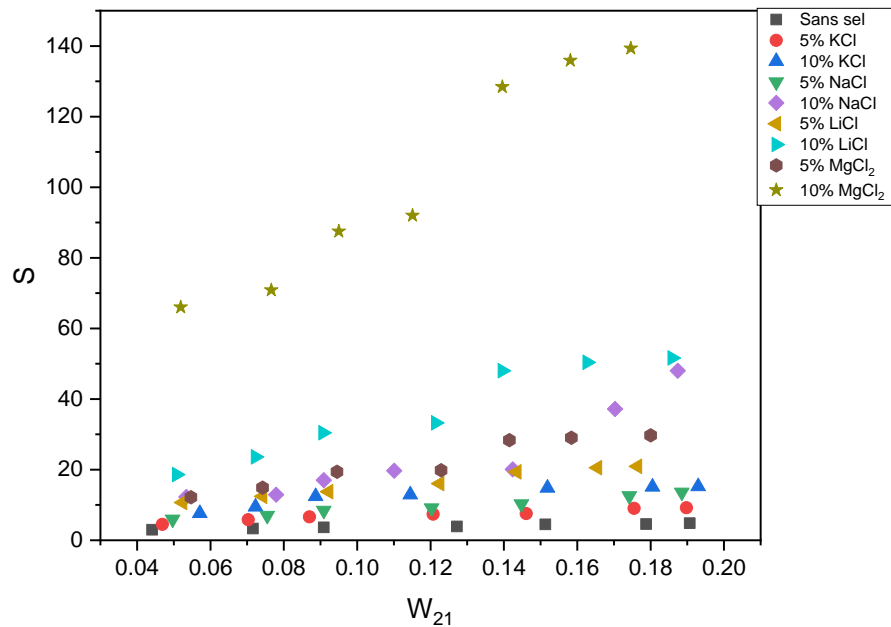


Figure IV.26: Evolution des coefficients de sélectivité en fonction de la fraction massique en 2-methylaziridine dans la phase aqueuse du système ternaire { Eau + sels } (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à 298K.

IV.1.3.3. Fiabilité des données d'équilibres :

La fiabilité des données expérimentales (Tie-line) peut être vérifiée par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias [7] et Hand [8] avec des expressions définies par les équations (V.3) et (V.4), respectivement :

$$\ln \left[\frac{1-x_{33}}{x_{33}} \right] = a_1 + b_1 \ln \left[\frac{1-x_{11}}{x_{11}} \right] \quad (IV.3)$$

$$\ln \left[\frac{x_{21}}{x_{11}} \right] = a_2 + b_2 \ln \left[\frac{x_{23}}{x_{33}} \right] \quad (IV.4)$$

Où x_{11} et x_{21} sont les fractions massiques de l'eau et de 1-propanol dans la phase aqueuse respectivement, tandis que x_{23} et x_{33} sont les fractions massiques de 1-propanol et hexane dans la phase organique respectivement. a_1, b_1, a_2 et b_2 sont les paramètres des corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand respectivement. L'estimation de ces paramètres est réalisée à l'aide de logiciel de graphisme et de régression (Origine 2019). Les valeurs de ces paramètres de chaque modèle ainsi le facteur de régression (R^2) obtenus sont rapportés dans le tableau (IV-23).

Tableau IV.23 : constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand pour les systèmes ternaires {Eau + sels} (1) + 2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) à 298K

Pourcentage de sel	Corrélations					
	Hand			Othmer-Tobias		
	a_1	b_1	R^2	a_2	b_2	R^2
Sans sel	- 0.26467	1.37516	0.9972	0.84302	1.53345	0.98634
5% KCl	- 0.16504	1.2963	0.99065	0.85695	1.62399	0.98653
10% KCl	- 0.09737	1.32659	0.97429	0.53597	1.24529	0.97899
5% NaCl	- 0.16646	1.27947	0.99476	0.90646	1.63106	0.98771
10% NaCl	- 0.08414	1.2894	0.98964	0.59155	1.29637	0.98045
5% LiCl	-0.08064	1.31045	0.99495	0.48358	1.19599	0.98485
10% LiCl	-0.07049	1.35434	0.98673	0.34677	0.97719	0.9809
5% MgCl ₂	0.09988	1.6205	0.98108	0.17694	0.801	0.96791
10% MgCl ₂	-0.03728	1.3865	0.97884	0.09018	0.74056	0.99608

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

D'après les valeurs du facteur de régression(R^2) montrés dans le Tableau (IV-23) et les Figures (IV-27 et IV-28), il peut être conclu que les données d'équilibre liquide-liquide obtenus sont fiable.

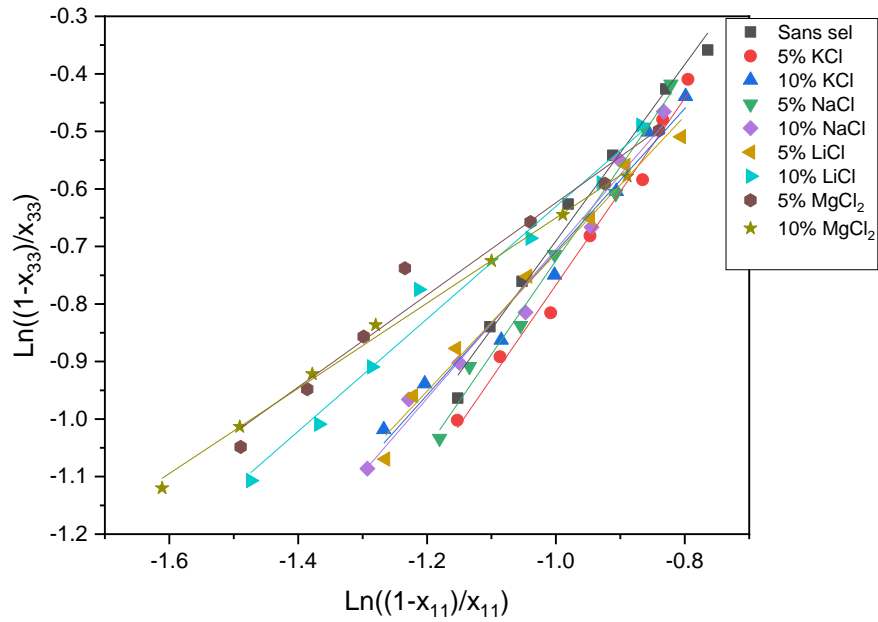


Figure IV.27 : corrélation d'Othmer – Tobias.

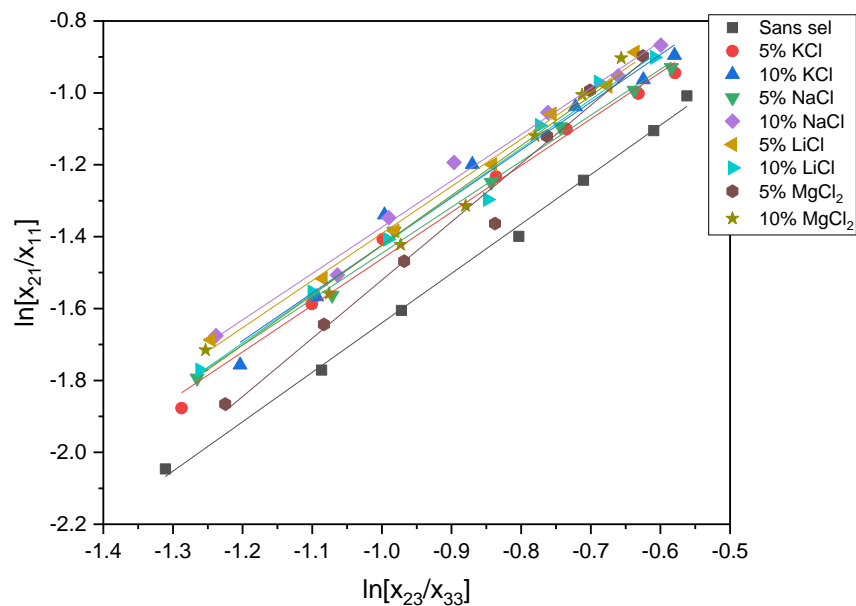


Figure IV.28 : corrélation de Hand

**Régression des données expérimentales du système Eau (1) +
2-Methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3) :**

La prédiction de l'équilibre liquide-liquide du système pseudo-ternaire abordés au cours de cette partie, sont fortement liés au choix des modèles thermodynamiques. L'objectif de cette partie, est de tester le modèle NRTL pour corrélérer les données expérimentales d'équilibre en phase liquide du mélange pseudo-ternaire {Eau – 2-Methylaziridine – Dichlorométhane}.

IV.2.1. Le modèle NRTL

Dans cette partie de notre travail et comme mentionné dans la section précédente, le modèle NRTL à été appliqué pour le système pseudo-ternaire étudié. A cet effet, nous avons utilisé un code de Matlab qui permet le calcul des équilibres entre phases liquides et identifier les paramètres d'interactions binaires par ajustement à l'aide des données expérimentaux des équilibres liquide-liquide. Il est à noter que l'équation de NRTL

Nécessite la connaissance de trois paramètres pour chaque binaire. Dans ce travail, le paramètre (α) est considéré constant et égal à 0.3. La « Fonction Objectif (OF) » adoptée est de type « MAXIMUM-LIKELIHOOD » [9].

L'ensemble des résultats de corrélation obtenus sont présentés sous la forme des écarts relatifs entre valeurs calculées et valeurs observées. Les résultats correspondants au mélange pseudo-ternaire {Eau – 2-Methylaziridine – Dichlorométhane + sels } sont rapportés sur Tbleau IV.24. Les paramètres d'interactions et les valeurs de RMSD obtenus pour le modèle (NRTL) sont listés dans le Tableau IV.23.

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

Tableau IV.23. Paramètres d'interactions binaires pour le modèle NRTL.

Pourcentage de sels	i-j	Aij(K)	Aji (K)	RMSD
{eau (1) + MA (2) + DCM (3)}				
	1-2	-2215.5	0951.3	
	1-3	1193.3	-0218.8	0.0271
	2-3	4085.7	-2407.3	
{eau (1) + MA (2) + DCM (3) +NaCl}				
5 %	1-2	-2102.3	1112.2	
	1-3	1212.5	-0217.2	0.0173
	2-3	4207.3	-2299.6	
10 %	1-2	213	313	
	1-3	1329	-232	0.0099
	2-3	13115	-97	
{eau (1) + MA (2) + DCM (3) +KCl}				
5 %	1-2	-2181.8	1048.3	
	1-3	1177.2	-213.9	0.0211
	2-3	4052.4	-2376.8	
10 %	1-2	-2167	1180	
	1-3	1256	-226	0.0142
	2-3	11753	-2368	
{eau (1) + MA (2) + DCM (3) +LiCl}				
5 %	1-2	-1957	1730.6	
	1-3	1266.3	-0221.1	0.0114
	2-3	3716.8	-2156.9	
10 %	1-2	-1.9546	4.5254	
	1-3	1408.8	-0235.6	0.0084
	2-3	5254.2	2163.9	
{eau (1) + MA (2) + DCM (3) +MgCl2}				
5 %	1-2	-1646.8	4385.8	
	1-3	1424.1	-239	0.0106
	2-3	4498.8	-1853.4	
10 %	1-2	-958.4	4452.1	
	1-3	1425.0	-229.1	0.0053
	2-3	4580.8	-1169.7	

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

Tableau IV.24.Données d'équilibre liquide-liquide expérimentale et prévues par le modèle NRTL pour le système {Eau+ (1) +2-methylaziridine (2) + Dichlorométhane (3)} à T = 298.15 K.

	Phase aqueuse				Phase organique			
	w_{11}^{exp}	w_{11}^{cal}	w_{21}^{exp}	w_{21}^{cal}	w_{13}^{exp}	w_{13}^{cal}	w_{23}^{exp}	w_{23}^{cal}
0%	0.9019	0.9195	0.0441	0.0613	0.0574	0.0167	0.0084	0.0219
	0.8736	0.8654	0.0716	0.1092	0.0575	0.0149	0.0157	0.0352
	0.8521	0.851	0.0909	0.1357	0.0586	0.018	0.0228	0.0718
	0.8088	0.8385	0.1272	0.1498	0.0585	0.0177	0.0361	0.0749
	0.7768	0.7973	0.1513	0.1858	0.0583	0.0177	0.0509	0.0869
	0.7274	0.7653	0.1788	0.2162	0.0606	0.0188	0.0684	0.1052
	0.6954	0.9884	0.1907	0.0112	0.0631	0.6904	0.0837	0.0144
kCl 5%	0.9095	0.9245	0.0469	0.0562	0.0533	0.0166	0.0124	0.0239
	0.8863	0.8743	0.0703	0.1006	0.0518	0.0145	0.0239	0.0377
	0.8673	0.8613	0.087	0.1252	0.0537	0.0178	0.0357	0.078
	0.8277	0.8498	0.1207	0.1384	0.0489	0.0175	0.0526	0.0811
	0.7933	0.8109	0.1461	0.1723	0.0502	0.0172	0.0698	0.0929
	0.7511	0.7806	0.1755	0.201	0.041	0.0183	0.0868	0.112
	0.7197	0.9894	0.1898	0.0102	0.0403	0.6942	0.0979	0.0159
kCl 10%	0.9125	0.9306	0.0571	0.0538	0.0347	0.0134	0.0166	0.0202
	0.8967	0.8812	0.0723	0.0964	0.0334	0.0129	0.0255	0.0354
	0.8794	0.869	0.0887	0.1199	0.0337	0.0148	0.0423	0.0681
	0.8489	0.8576	0.1145	0.1325	0.033	0.0148	0.0575	0.0724
	0.8008	0.8195	0.1519	0.1651	0.029	0.0157	0.0814	0.0891
	0.7602	0.7899	0.1805	0.1928	0.0266	0.017	0.0955	0.1098
	0.7332	0.9901	0.193	0.0097	0.0274	0.6078	0.1098	0.0148
NaCl 5%	0.9153	0.9287	0.0497	0.0546	0.0468	0.0144	0.0151	0.0214
	0.8902	0.8794	0.0755	0.0979	0.0429	0.0131	0.0255	0.0353
	0.8731	0.8664	0.0909	0.1218	0.0431	0.0157	0.0379	0.0709
	0.8381	0.855	0.1203	0.1346	0.0392	0.0155	0.0513	0.0745
	0.8023	0.8169	0.1448	0.1677	0.0386	0.0158	0.0716	0.0881
	0.7567	0.787	0.1742	0.1959	0.0309	0.0169	0.0895	0.1074
	0.7236	0.9898	0.1885	0.0099	0.0289	0.6472	0.1022	0.0154
NaCl 10%	0.9242	0.9413	0.0534	0.0467	0.0284	0.0103	0.0201	0.0181
	0.9024	0.8987	0.0779	0.0817	0.0264	0.0111	0.0294	0.0364
	0.8887	0.8812	0.0909	0.1099	0.0241	0.0118	0.042	0.06
	0.8671	0.8751	0.1101	0.1167	0.0235	0.0121	0.0588	0.0686
	0.8227	0.8335	0.1424	0.1528	0.0228	0.0138	0.0792	0.0864
	0.7796	0.7951	0.1703	0.1893	0.0122	0.0154	0.0991	0.1018
	0.745	0.9971	0.1874	0.0027	0.0098	0.5014	0.1184	0.0436
LiCl 5%	0.9215	0.9359	0.0524	0.0508	0.0321	0.0115	0.0195	0.0185
	0.9011	0.8892	0.0742	0.0912	0.028	0.0113	0.0287	0.0328
	0.8829	0.8769	0.0922	0.1135	0.0269	0.0128	0.0386	0.0627
	0.8495	0.8659	0.1225	0.1254	0.025	0.0129	0.0579	0.067
	0.8174	0.8297	0.1435	0.1568	0.0231	0.0138	0.0785	0.0835
	0.7837	0.8012	0.1655	0.1834	0.0213	0.015	0.0925	0.1035
	0.7637	0.9907	0.1764	0.0091	0.0232	0.5636	0.1122	0.0146
	0.9275	0.9428	0.0508	0.0484	0.0161	0.0075	0.0164	0.0128
	0.9108	0.8969	0.0723	0.0872	0.0143	0.0091	0.0268	0.0281
	0.8903	0.8852	0.0907	0.1082	0.012	0.0089	0.0372	0.046

CHAPITRE IV Etude Expérimentale du système [Eau+2-Methylaziridine +Dichlorométhane]

LiCl 10 %	0.8562	0.8742	0.1214	0.1196	0.0101	0.0094	0.0476	0.0516
	0.829	0.8389	0.1396	0.1497	0.0092	0.0116	0.0744	0.0744
	0.7954	0.8112	0.1627	0.1753	0.0093	0.0132	0.0959	0.0962
	0.7552	0.9914	0.1859	0.0085	0.0087	0.3595	0.1106	0.0099
MgCl ₂ 5%	0.9179	0.9407	0.0547	0.0506	0.0182	0.0076	0.0132	0.0123
	0.8987	0.8929	0.0742	0.0908	0.0177	0.0094	0.0218	0.0277
	0.8779	0.8807	0.0945	0.1127	0.0155	0.009	0.0324	0.0444
	0.8454	0.8693	0.1229	0.1244	0.0142	0.0095	0.0409	0.0501
	0.8197	0.8328	0.1415	0.1555	0.0142	0.0119	0.0695	0.0733
	0.7959	0.8043	0.1584	0.1819	0.0157	0.0136	0.0908	0.0951
	0.7591	0.991	0.18	0.0089	0.0157	0.3496	0.1106	0.0092
MgCl ₂ 10%	0.9295	0.9469	0.0519	0.0461	0.0051	0.0061	0.0188	0.0109
	0.9116	0.9037	0.0766	0.083	0.0045	0.0076	0.0268	0.0247
	0.893	0.8915	0.095	0.1031	0.0039	0.0072	0.0363	0.0397
	0.8728	0.8811	0.1151	0.1138	0.0038	0.0077	0.0461	0.045
	0.8415	0.8476	0.1396	0.1428	0.0033	0.0097	0.0703	0.0663
	0.8153	0.821	0.1581	0.1676	0.0034	0.0112	0.0896	0.0863
	0.7911	0.9921	0.1746	0.0078	0.0036	0.2999	0.1107	0.009

References :

- [1] R.E. Treybal, Liquid Extraction, McGraw-Hill, New York, 1963
- [2] A.I.Vorobeva, M. Kh. Karapetyants, Zh. Fiz. Khim. 4,1144, 1967.
- [3] T.M. Letcher, G.G. Redhi, S.E. Radloff, U. Domanska, J. Chem. Eng. Data 41 634–638,1996.
- [4] M. Mohsen-Nia, B. Jazi, H. Amiri, J. Chem. Thermodynamics 41,859–863, 2009.
- [5] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, S.S. Ashraf, Fluid Phase Equilibria 310,192-197, 2011.
- [6] A. Housseine, A.-H. Meniai, M. Korichi, Desalination 242 ,264–276,2009.
- [7] D.F. Othmer, P.E. Tobias, Ind. Eng. Chem. 34,90-692, 1942.
- [8] D.B. Hand, Dimeric distribution, J. Phys. Chem. 34 ,1961-2000, 1930.
- [9] H. Renon, And J.M. Prausnitz. Aiche Journal. 14 ,135-144, 1968.

CHAPITRE V :
ETUDE EXPERIMENTALE DU
SYSTEME {Eau + MEK}

Chapitre V

ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus (expérimentales et de la modélisation). Ce chapitre est subdivisé en deux parties, La première est consacrée aux résultats expérimentaux de l'équilibre entre phases liquides de système binaire Eau (1) +2-butanone (2) +sels (3).

La deuxième partie est consacrée à la modélisation et l'optimisation de l'équilibre liquide-liquide des mélanges étudiés. L'estimation des paramètres d'interaction binaires de modèle thermodynamique (le modèle modifié étendu-UNIQUAC), est basée sur un code de Matlab.

Résultats expérimentaux :

V.1. Étude de l'effet de sel et la température sur l'équilibre liquide-liquide du système ternaire Eau (1) +2-butanone (2) +sels (3) :

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats expérimentaux de l'effet des sels ; CaCl_2 et MgCl_2 sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire {Eau+ 2-butanone+ sel} à 298.15 et 303.15 K sous pression 101.1KPa obtenus.

V.1.1. Système (Eau +2-butanone +sels) à 298.15 et 303.15 K :

V.1.1.1. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux, sont présentés dans les figures (V.1-V.2) et montrés dans le tableau (V.1).

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

Tableau V.1: Les données LLE mesurées en termes de pourcentage massique (wi%) pour le système : {Eau/2-butanone/sel} à 298,15 et 303,15K sous pression 101,1KPa pour les sels CaCl₂ et MgCl₂.

Phase Aqueuse			Phase riche en Butanone		
<i>Eau (1) + butanone (2) + CaCl₂ (3) at 298.15K</i>					
100w ₁₁	100w ₂₁	100w ₃₁	100w ₁₃	100w ₂₃	100w ₃₃
74.42	25.58	0.00	11.80	88.20	0.00
82.87	15.69	1.44	7.70	92.27	0.03
85.29	11.17	3.54	6.60	93.34	0.06
85.15	8.63	6.22	5.50	94.41	0.09
85.41	6.16	8.43	4.58	95.30	0.12
83.78	2.90	13.32	4.03	95.81	0.16
80.67	1.07	18.26	3.92	95.90	0.18
76.03	0.12	23.85	3.85	95.95	0.20
73.94	0.05	26.01	3.70	96.08	0.22
<i>Eau (1) + butanone (2) + CaCl₂ (3) at 303.15K</i>					
75.20	24.8	0.00	10.20	89.80	0.00
83.57	14.98	1.45	7.49	92.47	0.04
86.10	10.30	3.60	6.35	93.6	0.05
85.50	7.99	6.51	5.17	94.75	0.08
85.99	5.52	8.49	4.47	95.42	0.11
84.19	2.19	13.62	3.98	95.88	0.14
80.87	0.68	18.45	3.93	95.91	0.16
75.97	0.05	23.98	3.98	95.83	0.19
73.81	0.05	26.14	3.81	95.98	0.21
<i>Eau (1) + butanone (2) + MgCl₂ (3) at 298.15K</i>					
74.42	25.58	0.00	11.8	88.20	0.00
83.93	14.74	1.33	7.34	92.62	0.04
86.48	9.98	3.54	6.23	93.70	0.07
86.03	7.59	6.38	5.14	94.76	0.10
86.07	5.29	8.64	4.25	95.61	0.14
84.64	1.72	13.64	3.71	96.12	0.17

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

80.95	0.52	18.53	3.71	96.10	0.19
75.99	0.05	23.96	3.59	96.20	0.21
73.841	0.049	26.11	3.52	96.25	0.23
<i>Eau (1) + butanone (2) + MgCl₂ (3) at 303.15K</i>					
75.20	24.8	0.00	10.20	89.80	0.00
84.46	14.15	1.39	7.25	93.85	0.04
86.72	9.45	3.83	6.08	94.93	0.07
86.9	6.82	6.28	4.98	95.61	0.09
86.89	4.91	8.20	4.27	95.99	0.12
84.81	1.75	13.44	3.88	95.99	0.13
81.44	0.28	18.28	3.83	95.72	0.18
76.31	0.06	23.63	4.08	95.85	0.20
73.98	0.06	25.96	3.93	92.71	0.22

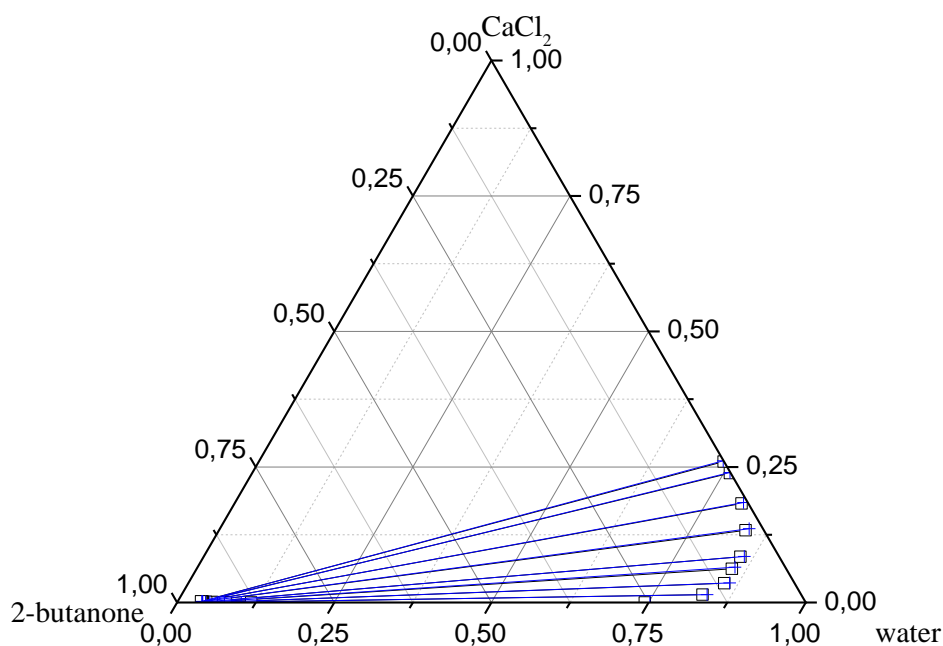


Figure V.1: Les données d'équilibres Tie-line du système: {Eau (1)+ MEK (2)+ CaCl₂ (3)} à T = 298.15 et 303.15 K.

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

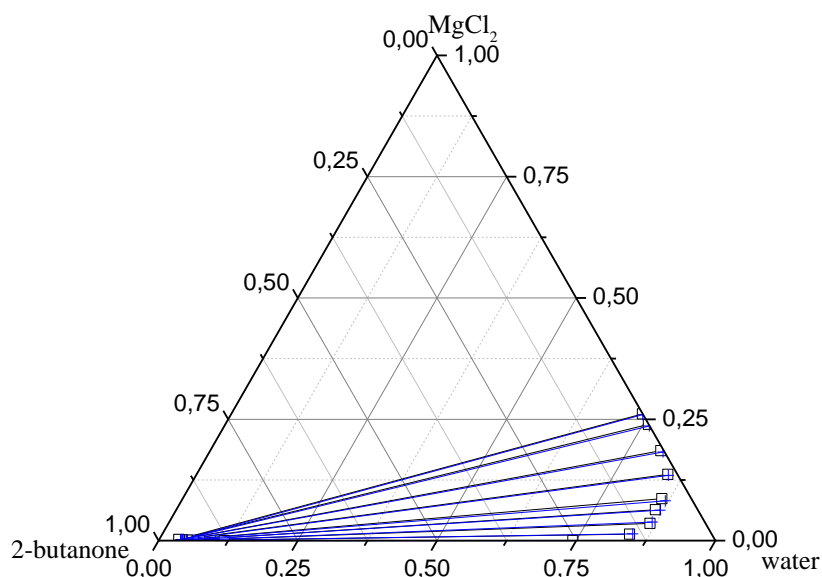


Figure V.2: Les données d'équilibres Tie-line du système: {Eau (1)+ MEK (2)+ MgCl₂ (3)} à T = 298.15 et 303.15 K.

V.1.2. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+butanone:

Dans cette partie on a comparé l'effet de MgCl₂ et CaCl₂ à 298,15 et 303,15K avec un travail similaire [mémoire de master el ouad] comme le montré la figure ci-dessous

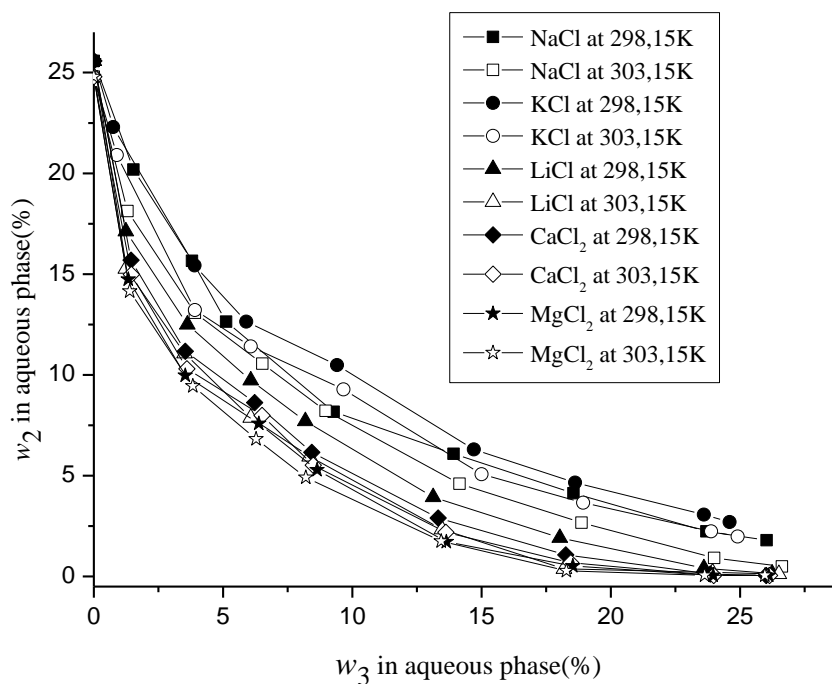


Figure V.3: Comparaison de l'effet de 'salting out' de {eau (1) +2-butanone (2)} avec différents sels à 298,15 et 303,15K.

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

Cette figure montre la distribution de sels, on remarque que les courbes correspondantes sont en dessous de la bissectrice ce qui confirme la plus grande solubilité de sel dans la phase aqueuse par rapport à la phase organique. Il est bien clair d'après cette figure que la distribution de sel dans les mêmes phases.

En remarque aussi l'effet de 'Salting out' des sels concernant le $MgCl_2$ à la température 298.15 et 303.15 K, confirment que l'addition de sel a effectivement altéré la distribution de butanone (solvant) entre les deux phases liquides (engendré la diminution des solubilités mutuelles de l'eau et de butanone).

La figure (V.3) montre bien que la quantité d'eau diminue dans la phase organique avec l'augmentation de la concentration de sel. Ainsi que la quantité de MEK diminué dans la phase aqueuse et par conséquent augmenté dans la phase organique. Ces résultats confirment que l'addition de ($MgCl_2$) a provoqué le 'Salting out' de MEK de la phase aqueuse vers la phase organique.

Ceci peut être expliqué par une insuffisance de molécule d'eau autour des molécules organiques causée par les espèces ioniques du sel. Les molécules d'eau se rassemblent autour des ions du sel encourageant ainsi la migration des molécules de butanone vers la phase organique.

Cependant le 'salting-out' de butanone par $MgCl_2$ est plus prononcé. Cette figure montre aussi une certaine similarité dans l'influence des températures sur la distribution de MEK entre les deux phases.

V.1.3. Corrélation des données d'équilibre à l'aide de l'équation de Setschenow :

Les données expérimentales de l'ELL ont été analysées à l'aide de l'équation de Setschenow [1]. L'équation de Setschenow basée sur la solubilité du solvant organique dans l'eau en fonction de la concentration en sel. Pour la phase riche en eau, cette équation est donnée par:

$$\ln \left\{ \frac{w_2^0}{w_2/1-w_3} \right\} = k_{s1} w_3 \quad (V.1)$$

Pour la phase riche en MEK, L'équation est définie comme suit :

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

$$\ln \left\{ \frac{w_1^0}{w_1/1-w_3} \right\} = k_{s1} w_3 \quad (\text{V.2})$$

Où w_1 et w_2 sont les solubilités de l'eau dans la phase riche en solvant et du solvant dans la phase riche en eau, respectivement, en absence du sel. Certains chercheurs ont suggéré qu'un terme quadratique pourrait être nécessaire, dans certains cas, pour la modélisation de la phase riche en solvants [2].

Ce terme peut être défini comme :

$$\ln \left\{ \frac{w_1^0}{w_1/1-w_3} \right\} = k_{s1} w_3 + k_{s2} (w_3)^2 \quad (\text{V.3})$$

Où w_1 et w_3 représentent les solubilités de l'eau dans la phase riche en solvant et de solvant dans la phase riche en eau, respectivement, en présence du sel. On note que x_3 et k_{s1} sont la fraction massique du sel et le paramètre de Setschenow, respectivement.

Les tracés de Setschenow sont donnés dans les figure (V.4-V.5) pour le système étudié. Les valeurs calculées du coefficient de Setschenow (k_{s1}) et coefficient de corrélation (R^2) sont figurent dans le tableau (V.2). Le coefficient de corrélation (R^2) pour toutes les corrélations était approximativement à l'unité et la linéarité des tracés indiquait le degré de cohérence thermodynamique des valeurs ELL mesurées pour le système ternaire.

Tableau V.2: Valeurs calculées du paramètre de Setschenow (k_{s1}) et des coefficients de détermination (R^2) pour les mélanges eau (1) + 2-butanone (2) + sel.

T(K)	LLE system	Water-rich phase k_{s1} (R^2)	Butanone-rich phase k_{s1}, k_{s2} (R^2)
298.15	Water + CaCl ₂ + 2-butanone	8.7358 (0.9752)	5.4591, -16.1792 (0.9603)
	Water + MgCl ₂ + 2-butanone	9.6543 (0.9862)	5.8826, -17.48 (0.9654)
303.15	Water + CaCl ₂ + 2-butanone	9.3702 (0.9783)	5.7184, -17.3562 (0.9580)
	Water + MgCl ₂ + 2-butanone	9.7783 (0.9918)	6.1530, -19.3950 (0.9540)

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

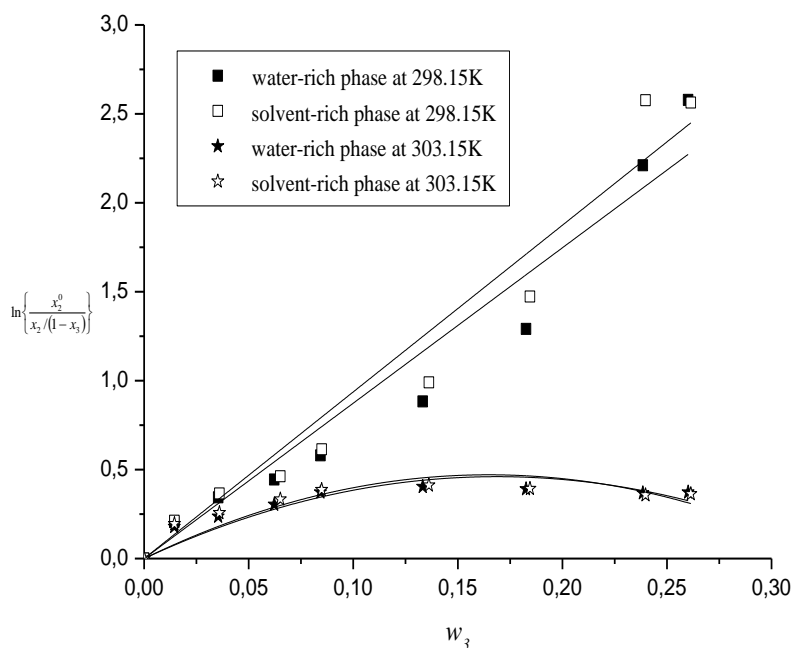


Figure V.4: Corrélation des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de Setschenow pour le système ternaire eau + 2-butanone + CaCl₂ à 298,15 et 303,15K.

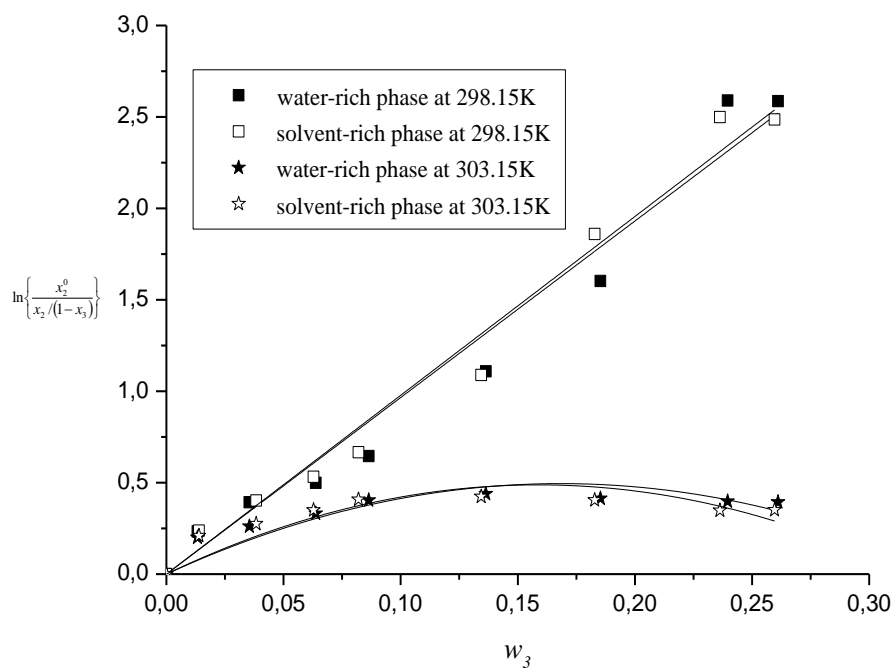


Figure V.5: Corrélation des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de Setschenow pour le système ternaire {Eau + 2-butanone + MgCl₂} à 298,15 et 303,15K.

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

La comparaison de l'effet du cation et de la température sur les valeurs du paramètre de Setschenow (k_{S1}) dans la phase aqueuse est représentée sur la figure (V-6).

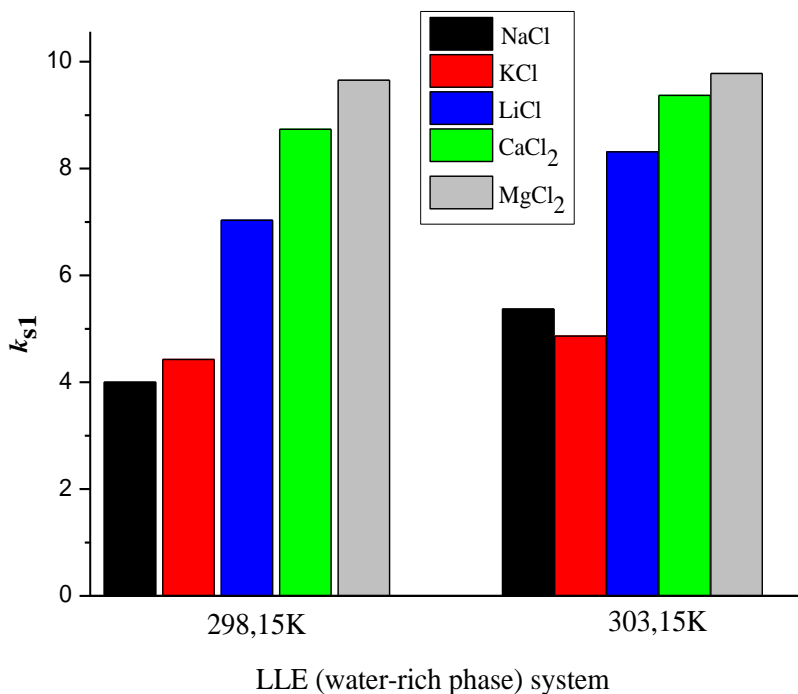


Figure V.6: Comparaison du coefficient de Setschenow (k_{S1}) pour les mélanges eau/sels/2-butanone, dans la phase riche en eau LLE à 298,15 et 303,15K sous 101,1KPa.

D'après cette figure les valeurs les plus élevées de k_{S1} sont atteintes lorsque $MgCl_2$, $CaCl_2$ sont utilisés comme sel (c'est-à-dire qu'ils indiquent un effet de "salting out" plus élevé) pour les deux températures. De plus, l'influence de la température sur les valeurs de k_{S1} est négligeable.

V.1.3.1. Modélisation des données LLE :

Dans cette partie, deux approches de modélisation ont été utilisées pour la prédiction des données mesurées, l'étendue modifiée UNIQUAC et l'approche basée sur l'ANN. Le modèle étendu-UNIQUAC a été utilisé dans une approche afin de décrire quantitativement les données expérimentales de LLE. C'est-à-dire que les paramètres d'interaction binaire spécifiques aux ions entre les ions-solvant et les ions-ions ont été appliqués et sont universellement valables, quel que soit le type de sel. Contrairement à cela, le modèle ANN a

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

été appliqué pour prédire le comportement de phase sans utiliser l'interaction binaire paramètres.

V.1.3.2. UNIQUAC étendu modifié :

Afin de corrélérer les données LLE pour l'eau du système+ 2-butanone + sel, un modèle UNIQUAC étendu modifié était employé. Ce modèle est une équation de composition locale dérivée en ajoutant un terme Debye-Hückel [3] et le terme Born [4] à l'UNIQUAC original [5]. Les coefficients d'activité des ions et des solvants peuvent être séparés en deux termes issus des contributions pertinentes [6].

$$\ln\gamma_i^* = \ln\gamma_i^{*UNIQUAC} + \ln\gamma_i^{*PDH} + \gamma_i^{*Born}$$
$$\ln\gamma_j = \ln\gamma_j^{UNIQUAC} + \ln\gamma_j^{PDH} + \gamma_j^{Born}$$

Où j et i désignent respectivement le solvant et les ions, et le symbole * indique que les coefficients d'activité des ions sont définis à l'aide d'une convention asymétrique. Le coefficient d'activité des solvants et l'activité asymétrique.

V.1.3.3. Modèle ANN :

Un ANN a également été considéré pour prédire le comportement des mélanges d'électrolytes étudiés. Le modèle ANN est une solide approche boîte noire capable d'établir des relations non linéaires entre les entrées et les sorties variables d'un système à l'étude [7].

Le multicouche perceptron (MLP) a été utilisé comme unité de traitement des données dans un modèle ANN prédictif.

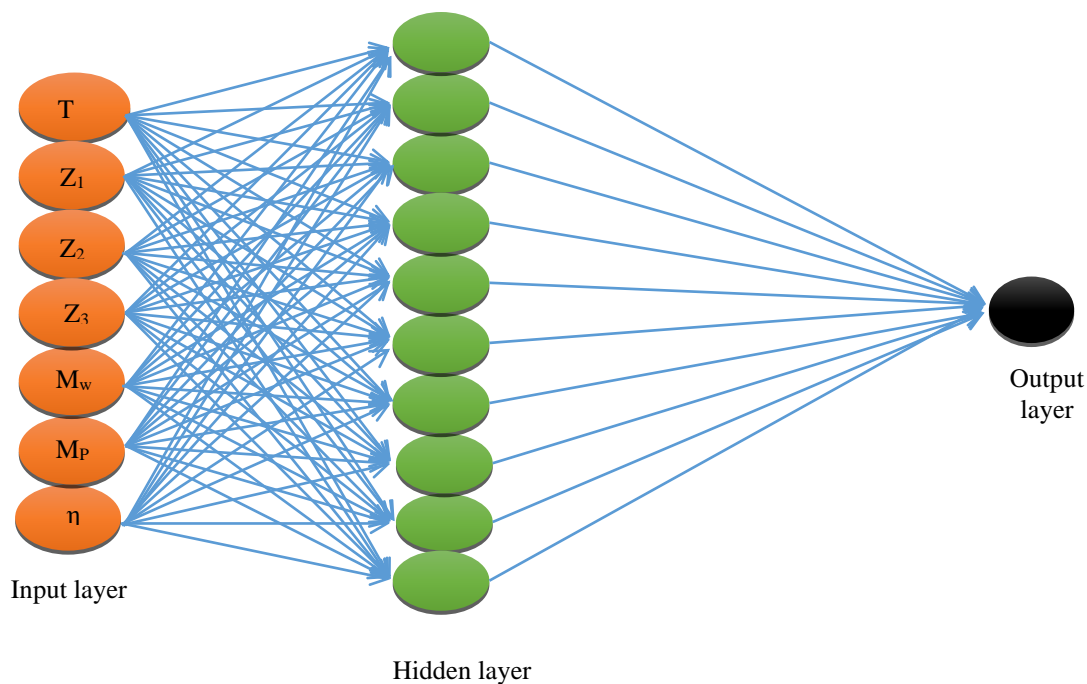


Figure V.7: Architecture du modèle ANN utilisé pour la modélisation d'équilibre de phase de mélanges eau + butanone + sel.

L'ensemble des résultats de corrélation obtenus sont présentés au-dessous. Les résultats correspondants au mélange ternaire {Eau + 2-butanone + sel} sont rapportés sur les Figures (V.8 et V.9)

Les paramètres d'interactions et les valeurs de RMSD obtenus pour le modèle (UNIQUAC) et les paramètres des données d'entrée et de sortie de modèle (MLP-ANN) sont listés dans les Tableaux (V.3 et V.4) respectivement.

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

Tableau V.3: Paramètres d'interaction binaire et valeurs RMSD du modèle UNIQUAC étendu modifié pour la corrélation LLE {eau + 2-butanone + sel}.

	298.15K		303.15K	
i-j	$a_{ij}(k)$	$a_{ji}(k)$	$a_{ij}(k)$	$a_{ji}(k)$
<u>Eau (1) + 2-butanone (2) + Ca²⁺ (3) + Cl⁻ (4)</u>				
1-2	151.44	412.32	138.66	432.18
1-3	853.74	178.05	862.05	169.51
1-4	1823.92	1025.71	1833.55	1028.65
2-4	1602.15	1362.18	1598.27	1368.57
3-4	553.92	973.26	568.95	982.04
RMSD(%)	0.4586		0.5215	
<u>Eau (1) + 2-butanone (2) + Mg²⁺ (3) + Cl⁻ (4)</u>				
1-2	232.80	522.93	238.92	488.53
1-3	1025.88	269.62	1108.04	258.62
1-4	1982.08	1139.46	1953.76	1183.28
2-4	1801.05	1418.22	1829.58	1456.37
3-4	-186.60	-948.17	-28.37	-1052.55
RMSD(%)	0.3561		0.3872	

Tableau V.4: Poids synaptiques et valeurs de biais du modèle MLP-ANN pour la corrélation LLE eau/sels/2-butanone.

Neuron	Hidden layer							Output layer		
	Weight							Bias	Weight	Bias
	Temperature, K	Z ₁	Z ₂	Z ₃	M _w of salt	M _p of salt	η of salt			
1	256.1174	-38.5271	22.1270	-18.5127	27.5536	1.2568	4.259	-0.0347	-144.562	7,5
2	98.8065	-7.1864	2.4344	3.1093	8.1717	21.5163	3.865	3.2124	-126.305	
3	-88.3521	-11.8674	-1.5863	-2.8528	-15.7602	38.4371	21.6393	-5.3772	55.2541	
4	-48.1816	12.056	17.1432	-0.2265	-19.8301	4.1571	-12.615	0.1235	32.6421	
5	93.3759	-48.8551	-18.1253	-28.9161	-25.608	-15.4589	-12.1683	-0.2182	40.7107	
6	-111.713	-3.1045	9.9348	13.3964	9.1509	27.1312	4.2063	-6.3174	95.229	
7	149.3659	-14.3853	-21.6141	0.4475	2.6827	-12.0551	-1.831	-9.7875	-145.237	
8	-65.2057	-8.4768	32.5085	9.1264	23.5594	-8.1219	-3.0618	0.2504	-8.4674	
9	-239.634	2.1681	7.6541	0.0289	2.8560	58.6167	-2.1281	0.3462	120.062	
10	-78.9771	8.3896	-29.438	-3.4401	-3.4072	43.0124	0.2609	7.3991	62.6814	

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

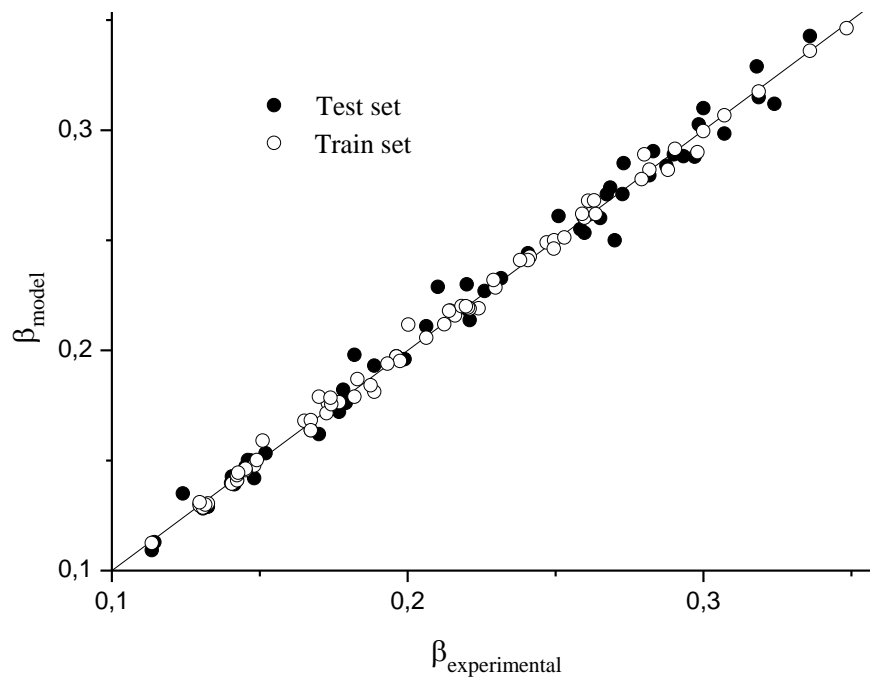


Figure V.8: Graphique croisé du coefficient de distribution de soluté prévu par le modèle MLP-ANN par rapport aux données expérimentales.

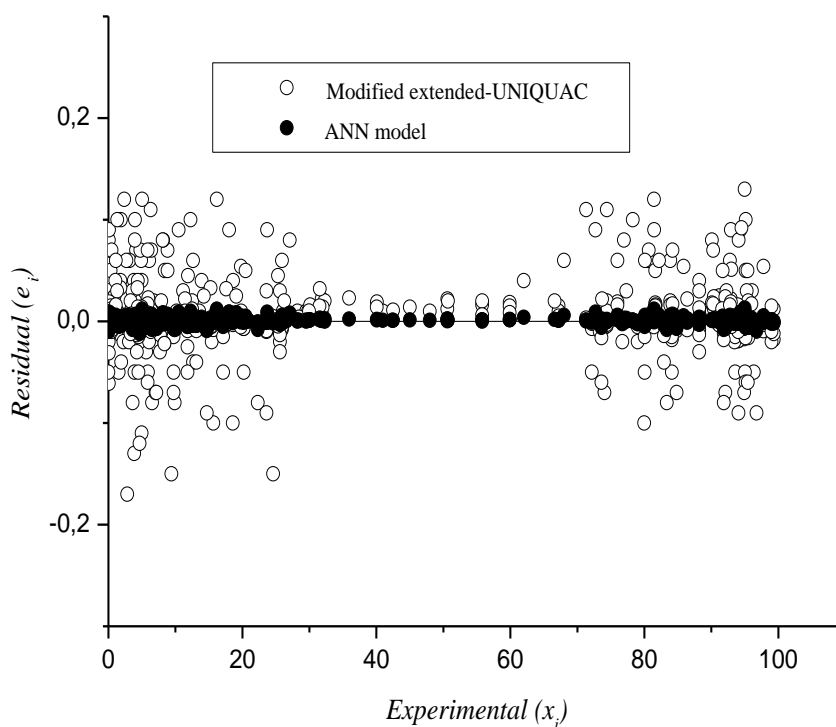


Figure V.9: Graphiques des résidus (e_i) de toutes les compositions LLE des mélanges Eau/sels/2-butanone modélisés avec Extended-UNIQUAC et MLP-ANN.

Chapitre V ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Eau + MEK}

Conclusion

L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide constitue un phénomène très important vis-à-vis des procédés de séparation, et ce en raison du fait que la présence d'un sel peut affecter nettement l'équilibre thermodynamique du système. Notre étude nous a permis de mettre en évidence l'effet de sel dans le cas de système binaire partiellement miscibles.

Nous avons étudié le système binaire : {Eau/2-butanone} en présence du sel ($MgCl_2$ et $CaCl_2$) à des températures différentes 298.15 et 303.15K. Pour cela nous avons pu remarquer que lorsqu'on change de température la solubilité du sel a bien favorisé l'extraction du solvant MEK de la phase aqueuse vers la phase organique et le « salting-out ».

Les résultats obtenus sur l'effet de la température avaient une influence non significative sur le salting-out.

References:

- [1] K. Hornik, M. Stinchcombe and H. White, Multilayer feedforward networks are universal approximators, *Neural Networks*, 2 ,359–366, 1989.
- [2] N. Murata, S. Yoshizawa and S. Amari, Network information criterion-determining the number of hidden units for an artificial neural network model, *IEEE Trans. Neural Networks*, 5,865–872,1994.
- [3] K.S. Pitzer, Electrolytes. From dilute solutions to fused salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 ,2902–2906, 1980.
- [4] Y. Marcus. Ion Solvation, Wiley, New York, 1985.
- [5] D.S. Abrams and J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.*, 21,116–128,1975.
- [6] F. Pirahmadi, M.R. Dehghani, B. Behzadi, S.M. Seyedi and H. Rabiee, Experimental and theoretical study on liquid–liquid equilibrium of 1-butanol + water + NaNO₃ at 25 and 35°C, *Fluid Phase Equilibr.*, 299,122–126,2010.
- [7] J.C. Hoskins and D. Himmelblau, Artificial neural network models of knowledge representation in chemical engineering, *Comput. Chem. Eng.*, 12,881–890,1988.

CONCLUSION

Conclusion générale

Le travail rapporté dans cette thèse entre dans le cadre d'un programme de recherche sur les équilibres entre phases liquides relatif aux systèmes binaires et ternaires avec et sans sel inorganique.

Pour les mesures des données d'équilibre liquide-liquide, un dispositif expérimental précis basé sur la méthode de point trouble a été utilisé, Il a été construit selon la conception originale de S.W. Briggs. Ce montage a permis de déterminer l'effet de sel sur les équilibres liquide-liquide pour un système binaire et un mélange ternaires.

Dans un premier temps, le dispositif de mesure a permis de mesurer les données d'équilibre liquide-liquide du système binaire (eau+2-butanone + $MgCl_2$ et $CaCl_2$). Les données d'équilibre entre les phases liquides disponibles dans la littérature sont en bon accord avec avec celles obtenues dans ce travail.

Par ailleurs, deux approches ont été utilisées pour corréler et/ou modéliser les diagrammes d'équilibres liquide-liquide. Il s'agit :

- Une approche statistique basée sur les Réseaux de Neurones Artificiels (RNA).
- Une approche thermodynamique basée sur le modèle thermodynamique « modified extended-UNIQUAC ».

Une analyse des résultats de modélisation a montré que l'utilisation des Réseaux de Neurones Artificiels est la mieux adaptée pour le système étudié. En effet, elle conduit à une bonne représentation des équilibres liquide-liquide avec un faible écart par rapport au modified extended-UNIQUAC.

Ensuite, nous avons déterminé les coefficients de partage et de sélectivité de soluté (2-methylaziridine) en absence et en présence de ces sels dans les proportions précitées. Nous avons trouvé :

Les sels ont une influence sur la valeur du coefficient de partage. Ils présentent tous le phénomène de salting out par rapport à la phase aqueuse. D'où le classement est le suivant :

$MgCl_2 > LiCl > NaCl > KCl$.

Conclusion générale

En ce qui concerne le système ternaire, le dispositif expérimentale a permis de mesurer les données d'équilibre liquide-liquide du système binaire (eau+ 2-butanone + CaCl_2 et MgCl_2). D'autre part, on a étudié attentivement l'adaptation et l'application des modèles thermodynamique a base de coefficient d'activité (NRTL, UNIQUAC EXTENDED et ANN) au cas de l'équilibres liquide-liquide du système ternaire partiellement miscible {eau+2-methylaziridine + Dichlorométhane + NaCl , KCl , LiCl et MgCl_2 } pour calculer l'équilibre entre phases liquides. Par conséquent cette étude est aussi une opportunité pour tester certaines de ces corrélations par rapport aux résultats expérimentaux obtenus, parmi les plus utilisées l'équation de Hand et Othmer-Tobias. Les résultats de corrélations pour les systèmes étudiés montrent clairement la bonne concordance entre les données calculées et expérimentales.