



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la
recherche scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar-EL-Oued
Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Spécialité : Pétrochimie

THEME :

ETUDE EXPERIMENTAL L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES TERNAIRES EAU-ALCOOL-SOLVANT

Préparé par :
Derouiche chaima
Hebbel kharfia

Soutenu le
Devant le jury:

Dr : Belghit Yazid

Président du jury

Dr : Boudouh Issam

Examinateur

Dr : Lami Nassima

Encadreur

-Année universitaire 2018/2019-

Remerciement

*Nous tenons à remercier tout d'abord Dieu le
Tout Puissant de nous avoir donné courage et
santé pour achever ce travail.*

*Nous tenons à remercier particulièrement
Dr. **LAMi Nassima** d'avoir accepté de diriger ce
travail avec compétence et dévouement, de nous
encadrer. Qu'il trouve ici l'expression de notre
profonde gratitude.*

*Que nos vifs remerciements aillent à
MC..... qui nous a fait l'honneur de
présider ce travail,*

*A Mr.....pour avoir accepté
d'examiner ce thème.*

*Nos remerciements s'adressent à tous ceux qui
ont contribué à la réalisation de ce travail.
Nous tenons à remercier aussi tous ceux qui nous
ont aidés de près ou de loin à élaborer ce
modest travail.*

Remerciement

Nous tenons à remercier tout d'abord Dieu le Tout

Puissant de nous avoir donné courage et

*santé pour achever ce travail à **KALLAL M^{ED} KHLIFA**.*

DEROUICHECHAIMA

Dédicace

*Je dédie ce mémoire, le fruit de cinq longues années
d'études laborieuses, tout particulièrement :
A mes chers père et mère **Ibrahim** et **Teber**,
Qui par leurs grands sacrifices, leurs encouragements
et leurs compétences, m'ont permis d'accéder à ce
modeste niveau.*

*A mes frères :
Abla , Malika , Meade*

*Pour leur affection, leur compréhension et leur
patience.
A ma chère collègue **Chaima** avec laquelle j'ai réalisé
ce modeste travail.
A mes amies les plus confidentes et les plus proches de
moi chacune par son nom.*

*A tous mes collègues de la promotion 2019 et
Spécialement pour
Amal , Chafiaa ,Majda , Hanane , Abir,
HASSna, Hakima .
A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.*

HEBBAL KHARFIA

Dédicace

*A mes chers père **DEROUICHE ABDELMADJIDE**.*

DEROUICHE CHAIMA

SOMMAIRE**DEDICACE****REMERCIEMENTS****SOMMAIRE****LISTE DES TABLEAUX****LISTE DES FIGURES****INTRODUCTION** 1**Chapitre I: GENERALITES SUR LES AMIDES**

I.1.Generalites sur les amides	2
I.1.1.Définition et nomenclature	2
I.1.2. Caractères physiques	2
I.1.3.Réactivité des amides	2
I.1.4. Synthèse des amides	3
I.1.5. Applications	3
I.1.6. N-N diméthylformamide (<i>DMF</i>)	4
I.1.6.1. Description et utilisation	4
I.1.6.2. applications	4
I.1.6.3. Propriétés physique	5
I.1.6.4. Propriétés chimiques	5
I.1.7. N-N Diméthylacétamide (<i>DMAC</i>)	6
I.1.7.1. Description	6
I.7.2. utilisation	6
I.7.3. Propriété physique	6
I.1.7.4. Propriétés chimiques	7
I.2.Generalite sur l'extraction liquide-liquide	8
I.2.1. Introduction	8
I.2.2. Définition de l'extraction liquide-liquide	8
I.2.3. Terminologies	8
I.2.4. Le solvant	9
I.2.4.1 Définition	9
I.2.4.2. les différentes familles de solvants	9
I.2.4.3. Propriété des solvants	9
I.2.4.4. Classification des solvants	10

I.2.5. Mécanisme et le principe d'extraction par solvant	10
I.2.6. Les étapes d'extraction liquide-liquide	11
I.2.7. Définition du procédé d'extraction	12
I.2.8. Domaines d'application de l'extraction liquide-liquide	12
I.2.9. Choix d'un système industriel d'extraction liquide-liquide	12
II.2.10. Economie des procédés d'extraction liquide-liquide	13
II.2.11. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide	13
I.3. Les équilibres liquide-liquide	15
I.3.1. Introduction	15
I.3.2. Équilibre liquide-liquide d'un système ternaire	15
I.3.2.1. Diagramme triangulaire	15
I.3.2.2. Interpolation des lignes d'équilibre	18
I.3.3. Paramètres de suivi	18
I.3.3.2. Courbe de partage ou d'équilibre	19
I.3.3.3. Sélectivité	19
I.3.3.4. Facteur de Séparation	20
I.3.3.5. Calcul des équilibres liquide-liquide	20
CHAPITRE.II : PARTIE EXPERIMENTALE	
II. Methodes experimentales de l'étude de l'équilibre liquide-liquide	22
II.1. Introduction	22
II.2. Produits chimiques utilisés	22
II.2.1. Les solvants	22
II.2.2. Les amides utilisés	23
II.3. Technique expérimentale	23
II.3.1. Mode opératoire	23
II.3. Détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires	25
II.3.1. Courbe de détermination de la courbe binodale	25
II.3.2. Détermination des droites d'équilibres	28
II.4. Fiabilité des données d'équilibres	28

CHAPITRE.III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Resultats de l'équilibre liquide-liquide du systeme (eau-dmf/dmac- pentanol)	30
III.1.1. Système (Eau-DMF-Pentanol)	30
III.1.2. Système (Eau-DMAC-Pentanol)	32
III.1.3. Paramètres de suivi	33
III.1.3. 1. Coefficient de distribution	34
III.1.3. 2. Facteur de Sélectivité(S)	34
III.2. Modelisation des resultats experimentaux	36
Conclusion générale	37
Références bibliographiques	38
RESUME	

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure	Titre	PAGE
Chapitre I		
I.1	Les types d'amide	02
I.2	(I.2) Structure de N-Ndiméthylformamide C_3H_7NO	04
I.3	Structure de N-Ndiméthylacétamide C_4H_9NO	6
I.5	représentation triangulaire équilatérale	16
I.6	Isotherme de solubilité à une branche	16
I.7	Isotherme de solubilité à deux branches	17
I.8	courbe de corrélation	18
I.9	courbe de distribution (a) : régulière, (b) : irrégulière	19
Chapitre II		
II.1	: Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide	24
II.2	Courbe d'étalonnage du système Eau-DMF-PENTANOL	27
II.3	Courbe d'étalonnage du système Eau-DMAC-PENTANOL	27
Chapitre III		
III.1	Les données d'équilibres (binodales) du système <i>Eau-DMF-Pentanol</i> , à 25°C	30
III.2	les données d'équilibres (tie – line) du système (Eau -DMF - Pentanol)	31
III.3	Les données d'équilibres (binodales) du système <i>Eau-DMAC-Pentanol</i> , à 25°C	32
III.4	les données d'équilibres (tie – line) du système (Eau - DMAC - Pentanol)	33
III.5	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction en DMF(ou DMAC) dans la phase aqueuse	35
III.6	Evolution des coefficients de sélectivité en fonction de la fraction en DMF(ou DMAC) dans la phase aqueuse	35
III.7	Les données de corrélations d'Othmer-	36

LISTE DES FIGURES

	Tobias des systèmes <i>Eau-(DMF/DMAC)-Pentanol</i>	
III.8	Les données de corrélations de Hand des systèmes <i>Eau-(DMF/DMAC)-Pentanol</i>	36
III.9	Les données de corrélations d'Ishida des systèmes <i>Eau-(DMF/DMAC)-Pentanol</i>	37
III.10	Les données de corrélations de <i>Bachman-Brown</i> du système <i>Eau-(DMF/DMAC)-Pentanol</i>	37

LISTE DU TABLEAU

Liste du tableau

Chapitre I		
I.1	caractéristiques de <i>DMF</i>	5
I.2	caractéristiques de <i>DMAC</i>	7
I.3	Application de l'extraction Liquide-Liquide	14
Chapitre II		
II.1	Caractéristiques des solvants utilisés	23
II.2	Caractéristiques des Amides	23
II.3	Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système(Eau+DMF+PENTANOL)	26
II.4	Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système(Eau+DMAC+PENTANOL).	26
Chapitre III		
III.1	Données d'équilibre (tie-line) du système (Eau- Pentanol-DMF) en fraction massique	31
III.2	Données d'équilibre (tie-line) du système (Eau- Pentanol-DMAC) en fraction massique.	32
III.3	Résultats de corrélation pour le système Eau + (DMF / DMAC) + Pentanol	37

INTRODUCTION GÉNÉRALE

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

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

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

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires eau-(DMF/DMAC)-Pentanol.

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

- ♣ Le premier chapitre est une partie théorique qui sera consacrée sur généralités sur les amides et l'étude de l'équilibre liquide-liquide.
- ♣ Le deuxième chapitre est la partie expérimentale, présentera les techniques expérimentales utilisées pour l'étude de système ternaire
- ♣ Le troisième chapitre présentera les résultats obtenus et leurs discussions.

Chapitre I

I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES AMIDES**I.1.1. Définition et nomenclature**

Un amide est un composé organique oxygéné (contient de l'oxygène O) et azoté (contient de l'azote N) dont la molécule renferme le groupe fonctionnel amide. La formule générale d'un amide est la forme $RCO NR'R''$

La formule générale d'un amide aliphatique saturé est $C_nH_{2n+1}ON$

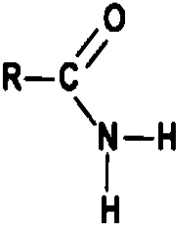
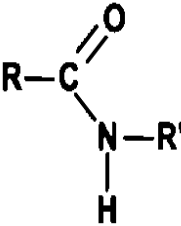
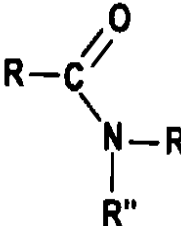
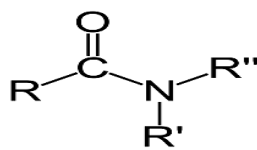
		
Amides N- non substitués	Amides N- monosubstitués	Amides N, N- disubstitués

Figure (I.1): Les types d'amide

I.2. Caractères physiques

Les amides sont répandus dans la nature et servent divers mais essentiels rôles structurels et physiologiques. Ceux-ci sont présents dans des protéines structurelles complexes telles que la kératine ou dans des hormones clés telles que l'insuline. Liaisons peptidiques de peptides et les protéines sont des liaisons amides.



R : racine (CH_3) R' : racine $(\text{CH}_3)'$ R'' : racine $(\text{CH}_3)''$

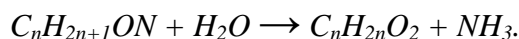
Figure (I.2): structure d'amide $RCO NR'R''$

I.1.3. Réactivité des amides

Les amides sont les dérivés d'acides carboxyliques les plus stables et par conséquent, le moins réactif des dérivés d'acide carboxylique :

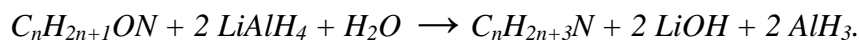
a. Hydrolyse

En présence acide ou basique, obtention d'un acide carboxylique :



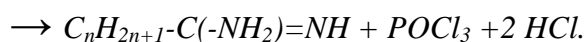
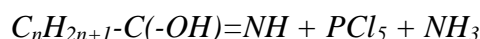
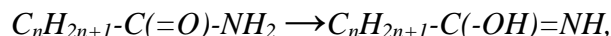
b. Réduction

En présence de $LiAlH_4$ ou d'hypobromite de sodium $NaOBr$, obtention d'une amine :



c. Ammonolyse

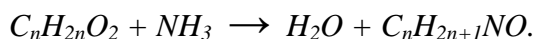
En présence de pentachlorure de phosphore PCl_5 et d'ammoniac, obtention d'une amidine (à la fois imine et amine) en passant par une forme tautomérique:



I.1.4. Synthèses des amides

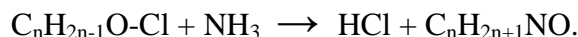
a. À partir d'un acide carboxylique

Par réaction avec l'ammoniac suivie d'une pyrolyse :



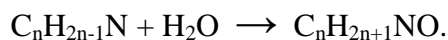
b. À partir d'un chlorure d'acide

Par substitution nucléophile avec l'ammoniac, une amine primaire ou une amine secondaire, obtention respectivement d'un amide primaire, secondaire ou tertiaire :



c. À partir d'un nitrile

Par hydrolyse en milieu acide concentré (ou éventuellement avec de l'eau oxygénée s'il s'agit d'un nitrile aromatique) :



I.1.5. Applications

- ♣ Les amides non substitués, dérivés des acides carboxyliques aliphatiques, sont largement utilisés comme produits intermédiaires, stabilisants, agents de démoulage pour matières plastiques, films, tensioactifs et flux de soudage.
- ♣ Les amides substitués, tels que le diméthylformamide et le *N,N*-diméthylacétamide, sont de puissants solvants.
- ♣ Certains amides aliphatiques insaturés, tels que l'*acrylamide*, sont des monomères réactifs utilisés dans la synthèse de polymères. L'*acrylamide* est également employé dans la

synthèse des colorants et des adhésifs, dans la fabrication d'agents de collage pour le papier et d'apprêts pour le textile, la confection de tissus infroissables ainsi que pour le traitement des eaux usées.

- ↪ On l'emploie dans l'industrie des métaux pour le traitement des minerais métalliques et en génie civil pour la construction des fondations de barrages et des tunnels. Les polyacrylamides sont largement utilisés comme floculants dans le traitement de l'eau et des eaux usées et comme agents renforçateurs dans la fabrication du papier et de la cellulose. Les amides aromatiques constituent des intermédiaires importants dans la fabrication des colorants et des médicaments.
- ↪ Certains ont des propriétés insectifuges.

I.1.6. N-N diméthylformamide (DMF)

I.1.6.1. Description et utilisation :

Le diméthylformamide (DMF) est un liquide transparent, soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. C'est un solvant de réaction chimique courant qui ne dégageait aucune odeur à l'état pur. Mais la qualité industrielle ou la détérioration du N-diméthylformamide ont un goût d'Anabaena et il contient des impuretés de diméthylamine.

Son nom vient du fait qu'il est une source de dérivés substitués par un amide (acide amide) et un diméthyle. Tandis que les deux méthyle sont situés dans les atomes d'azote (N). [1]

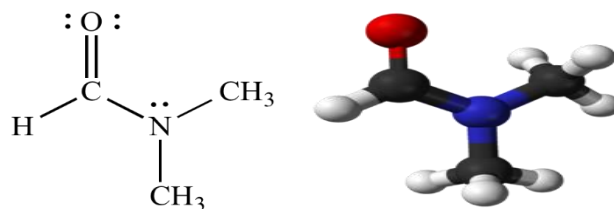


Figure (I.2): Structure de N-Ndiméthylformamide C_3H_7NO

I.1.6.2. applications :

- ▣ Le *diméthylformamide* est principalement utilisé comme solvant en synthèse organique. Il intervient également dans la préparation de fibres synthétiques. On l'emploie comme solvant sélectif pour extraire les composés aromatiques du pétrole brut et comme solvant pour les colorants.
- ▣ Le *DMF* entrent dans la composition : des décapants pour peinture, des bandes de peinture industrielles et les pesticides,
- ▣ Applications de ping, et en tant que réaction et cristallisation solvant de lizing dans l'industrie pharmaceutique.

- ▣ Il a une utilisation limitée en tant que solvant sélectif pour séparation d'hydrocarbures aliphatiques tels que l'extraction d'acétylène ou de butadiène à partir d'hydro-flux de carbone. [2]
- ▣ Il a été qualifié de solvant universel et est utilisé dans le commerce comme solvant, par exemple pour les résines vinyliques, les adhésifs et les formulations époxy (ces dernières pour utilisation dans les circuits imprimés laminés); dans la production des produits pharmaceutiques. Il est également utilisé comme catalyseur dans la carboxylation. [3]

I.1.6.3. Propriétés physique

Le N,N-diméthylformamide est un liquide incolore ou jaune très clair, hygroscopique, de faible odeur aminée. Il est miscible à l'eau et à de nombreux solvants organiques mais uniquement à chaud dans les hydrocarbures aliphatiques. En outre, il dissout un grand nombre de résines naturelles ou artificielles, de sels et de gaz (acétylène, butadiène, isoprène, dioxyde de soufre, acide chlorhydrique).

Tableau (I.1) : caractéristiques de *DMF*

Caractéristiques	Valeurs
Formule moléculaire	C ₃ H ₇ NO
Etat Physique	Liquide
Poids moléculaire (mol/l)	73.09
Point de fusion	- 61 °C
Point d'ébullition	153 °C
Densité	0,9445
Pression de vapeur 0,38 kPa à 20 °C	0,38 kPa à 20 °C 1,3 kPa à 40 °C 3,9 kPa à 60 °C
Point d'éclair	58 °C (en coupelle fermée)
Température d'auto-inflammation	410 à 445 °C
Viscosité	0,802 mPa.s à 25 °C
Coefficient de partage n-octanol / eau	- 0,85 à - 1,01

I.1.6.4. Propriétés chimiques :

Dans les conditions normales de température et de pression, le N,N-diméthylformamide est un produit stable. Chauffé à des températures supérieures à 350 °C, il se décompose en diméthylamine et oxyde de carbone. En solution aqueuse ou en présence d'humidité, le N,N-diméthylformamide s'hydrolyse très lentement, avec formation de diméthylamine et d'acide formique. L'hydrolyse est accélérée par les acides et les bases. Le N,N-diméthylformamide peut réagir avec les chlorures d'acides minéraux en formant un produit toxique, le chlorure de diméthylcarbamoyle, mais également avec les produits oxydants (réactions vives) et les composés alkylés de l'aluminium (réactions violentes). Les mélanges avec certains

hydrocarbures halogénés peuvent se décomposer (jusqu'à l'incendie ou l'explosion) en présence de fer ou sous l'action d'agents oxydants forts et de la chaleur. À l'exception du cuivre et de l'étain et de leurs alliages, les métaux usuels ne sont pas attaqués par le solvant.

I.1.7. N-N Diméthylacétamide (DMAC)

I.1.7.1. Description :

Le N,N-diméthylacétamide (DMAC ou DMA) est le composé organique de formule $CH_3C(O)N(CH_3)_2$. Ce liquide incolore, miscible à l'eau et à haut point d'ébullition est couramment utilisé comme solvant polaire en synthèse organique. Le DMAC est miscible avec la plupart des autres solvants, bien qu'il soit peu soluble dans les hydrocarbures aliphatiques. [5]

Le N,N-diméthylacétamide (DMAC) est un solvant utilisé dans diverses industries notamment : industrie textile (filage des fibres synthétiques), industrie des matières plastiques, industrie photographique, industrie des colles, peintures et vernis, revêtements, chimie fine, industrie pharmaceutique, industrie cosmétique (milieu réactionnel en synthèse organique, solvant de recristallisation...). [6]

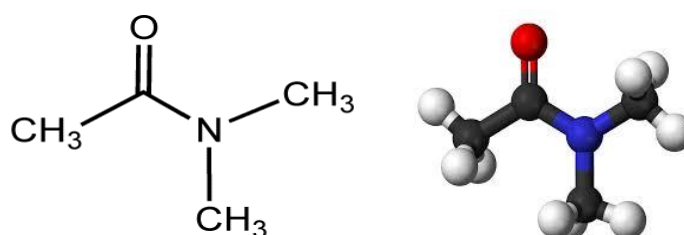


Figure (I.3): Structure de N-Ndiméthylacétamide C_4H_9NO

I.7.2. utilisation:

Le diméthylacétamide a été qualifié de solvant universel et est utilisé dans le commerce comme solvant, par exemple pour les résines vinyliques, les adhésifs et les formulations époxy (ces dernières pour utilisation dans les circuits imprimés laminés); pour la purification et ou la séparation d'acétylène, butadiène, et hydrocarbures aliphatiques; dans la production de polyacrylique ou fibres de triacétate de cellulose et produits pharmaceutiques. Il est également utilisé comme catalyseur dans la carboxylation les réactions; en synthèse organique; comme une combinaison d'extinction et de nettoyage pour l'étain trempé à chaud. [7]

I.7.3. Propriété physique:

Le N,N-diméthylacétamide est un liquide incolore, d'odeur ammoniaquée, légèrement hygroscopique. Il est miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques: alcools, éthers, esters, cétones, solvants aromatiques.

C'est un très bon solvant pour de nombreux composés minéraux ou organiques y compris les polymères.

Tableau (I.2) : caractéristiques de DMAC

Caractéristiques	Valeurs
Formule moléculaire	C ₄ H ₉ NO
Etat Physique	Liquide
Poids moléculaire (mol/l)	87.1
Point de fusion	-20 C°
Point d'ébullition	163 à 165 C°
Densité	0,94
Pression de vapeur 0,38 kPa à 20 °C	0,176 kPa à 20 °C 0.27 kPa à 25 °C 0.652 kPa à 40 °C
Point d'éclair	63°C (en coupelle fermée) 70 C° (coupelle ouverte)
Température d'auto-inflammation	410 à 445 °C
Coefficient de partage n-octanol / eau	- 0.77

I.1.7.4. Propriétés chimiques :

Le N,N-diméthylacétamide est un composé stable jusqu'à son point d'ébullition en l'absence d'acides ou d'alcalins. Il ne se décompose qu'au-dessus de 350°C avec formation de produits ammoniacés et d'acide acétique.

Le produit s'hydrolyse très lentement même quand la température augmente; la vitesse d'hydrolyse augmente en présence d'acides ou d'alcalins.

Le DMAC agit comme agent déshydrohalogénant; la réaction avec certains composés fortement halogénés (tétra chlorure de carbone, hexachlorocyclohexane) est très exothermique et peut devenir violente en particulier en présence de fer; l'effet exothermique serait beaucoup plus important que pour le N,Ndiméthylformamide. Le DMAC dissout la plupart des résines. [8]

I.2. GÉNÉRALITÉS SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.2.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est un procédé physique permettant la récupération ou la purification d'un composé en utilisant les différences de solubilités mutuelles de certains liquides. Soit un composé, appelé soluté, dissout dans un liquide, diluant, l'ensemble formant un brut, et un tiers produit le solvant. Le solvant dissout le soluté mais non diluant, avec ce dernier il forme deux phases liquides non miscibles (comme l'huile et l'eau). En mélangeant au brut du solvant, on obtient un système instable qui se sépare en deux phases, dans lesquelles le soluté se répartit en fonction de son affinité propre pour l'une ou pour l'autre (Phénomène du partage). Après équilibration de l'ensemble, on peut, par une décantation, séparer les deux phases: l'extrait (riche en solvant) et le raffinat (riche en éluant). Si le solvant a judicieusement été choisi, on peut le séparer facilement du soluté, et obtenir ce dernier pur. Généralement il reste dans le raffinat une quantité notable de soluté, c'est pourquoi on recommence plusieurs fois l'opération [5].

I.2.2. Définition de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide. C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles, sans transfert de chaleur. Elle consiste à extraire un ou plusieurs constituants d'une solution par dissolution au contact d'un solvant dans lesquels les corps sont solubles. Cette opération est fréquemment utilisée pour séparer d'un mélange liquide des constituants dont les volatilités sont faibles ou très voisines, ou qui donnent des azéotropes, ou encore qui sont thermo-dégradables.

Pour que l'opération soit réalisable il est nécessaire :

- ~ que les deux phases ne soient pas complètement miscibles.
- ~ que leurs masses volumiques soient différentes.
- ~ qu'il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange.

I.2.3. Terminologies

- ▣ Soluté : constituant à extraire.
- ▣ Diluant : liquide contenant les solutés.
- ▣ Solution : ensemble soluté + diluant.
- ▣ Solvant : liquide destiné à extraire les solutés.
- ▣ Extrait : phase issue de l'opération contenant les solutés extraits. Cette phase est riche en solvant.

- ▣ Raffinat : phase résiduelle épuisée en soluté. Cette phase est riche en diluant.
- ▣ Phase lourde : phase ayant la plus grande masse volumique.
- ▣ Phase légère : phase ayant la plus faible masse volumique.
- ▣ Phase aqueuse/Phase organique : ces termes sont liés à la nature du solvant et du diluant [6].

I.2.4. Le solvant

I.2.4.1 Définition :

Un solvant est un liquide qui à la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autre substance sans provoquer de modification chimique de ses substances et sans-lui même se modifier. Les solvants permettent de mettre en oeuvre, d'appliquer, de nettoyer ou de séparer des produits. Il existe environ un millier de solvant différent, dont une centaine d'usage courant, en particulier dans l'industrie et le bâtiment.

Nous ne traiterons ici que des solvants industriels, et en particulier des solvants organiques.

I.2.4.2. les différentes familles de solvants :

Les solvants organique sont des hydrocarbures c'est-à-dire des molécules formées d'atomes de carbone et d'hydrogène. On distingue 8 principaux groupes aux quels s'ajoutent quelques solvants particuliers :

- Hydrocarbure aromatique (Benzène, toluène, xylène, cumène...),
- Solvant pétrolière (hors aromatiques : alcanes, alcènes...),
- Alcools (méthanol, éthanol, glycols...),
- Cétone (acétone, méthyéthylcétone...),
- Esters (acétates, agrosolvants...),
- Ether de glycol,
- Hydrocarbures halogénés (chlorés, bromés ou fluorés),
- Solvant particuliers (amines, amides, terpènes...) [7].

I.2.4.3. Propriété des solvants :

En général, la phase d'alimentation initiale est imposée, et les possibilités se limitent au choix du solvant possédant si possible les propriétés suivantes :

- ❖ une capacité d'extraction importante avec un rapport de distribution compris entre 5 et 50.
- ❖ une grande sélectivité vis-à-vis des solutés indésirables caractérisée par les facteurs de séparation.
- ❖ une solubilité négligeable dans le raffinat.
- ❖ une bonne stabilité chimique lors des opérations requises.

- ❖ des caractéristiques physiques telles que les temps de séparation de phase et dispersion soient acceptables : viscosité, tension superficielle, masse volumique.
- ❖ un impact minimal vis-à-vis de l'environnement, de la sécurité et de la tenue des matériaux.

Un solvant satisfaisant à ces conditions faisant souvent défaut, c'est le meilleur compromis qui est retenu. Il est également possible de recourir à des mélanges comme l'addition d'un diluant modifiant les propriétés physiques comme l'abaissement de la viscosité et de la masse volumique de la phase solvant [8].

I.2.4.4. Classification des solvants :

Il n'existe pas de classement officiel des solvants. Ceux-ci peuvent être classés selon leurs similitudes de groupement chimiques [2] : hydrocarbures aromatiques, alcools, esters, cétones, éthers. . . Mais la classification selon les propriétés chimiques vues précédemment semble plus intéressante concernant l'ELL.

- **Solvants protiques et polaires** : Ces solvants peuvent former des liaisons H, possèdent un fort moment dipolaire (μ élevé) et un fort pouvoir ionisant. Ils sont souvent miscibles à l'eau. Citons comme exemple l'acide formique ou les autres acides carboxyliques. Ce sont des solvants utilisés lors de back-extraction.
- **Solvants aprotiques et dipolaires** : Ce sont des solvants miscibles à l'eau le plus souvent, qui ne donnent et n'acceptent pas de liaisons H, et qui ont un fort pouvoir ionisant et un caractère dissociant. Ce sont par exemple l'acétonitrile, l'acétone ou le diméthylsulfoxyde (DMSO).
- **Solvants aprotiques et apolaires** : Ces derniers ne forment pas de liaison H, présentent un moment dipolaire très faible et sont souvent non miscibles dans l'eau : hexane, benzène, toluène ou tétrachlorure de carbone.
- **Solvants aprotiques et peu polaires** : Ce sont des solvants intermédiaires. Ils possèdent un moment dipolaire faible et ne peuvent pas former de liaisons H. On retrouve dans cette famille l'éther, le thioéther ou le tétrahydrofurane. Ces deux dernières familles de solvants seront préférentiellement utilisées en ELL. D'autres classifications sont disponibles, comme celle de *Rohrschneider & Snyder* [4] qui proposent une classification selon la polarité et la sélectivité, ou celle de *Hildebrand* selon les solubilités.

54 *Annales de Toxicologie Analytique* 2010; 22(2): 51-59 E. Abe et coll.

I.2.5. Mécanisme et le principe d'extraction par solvant

Le schéma suivant représente le mécanisme d'extraction liquide-liquide [11].

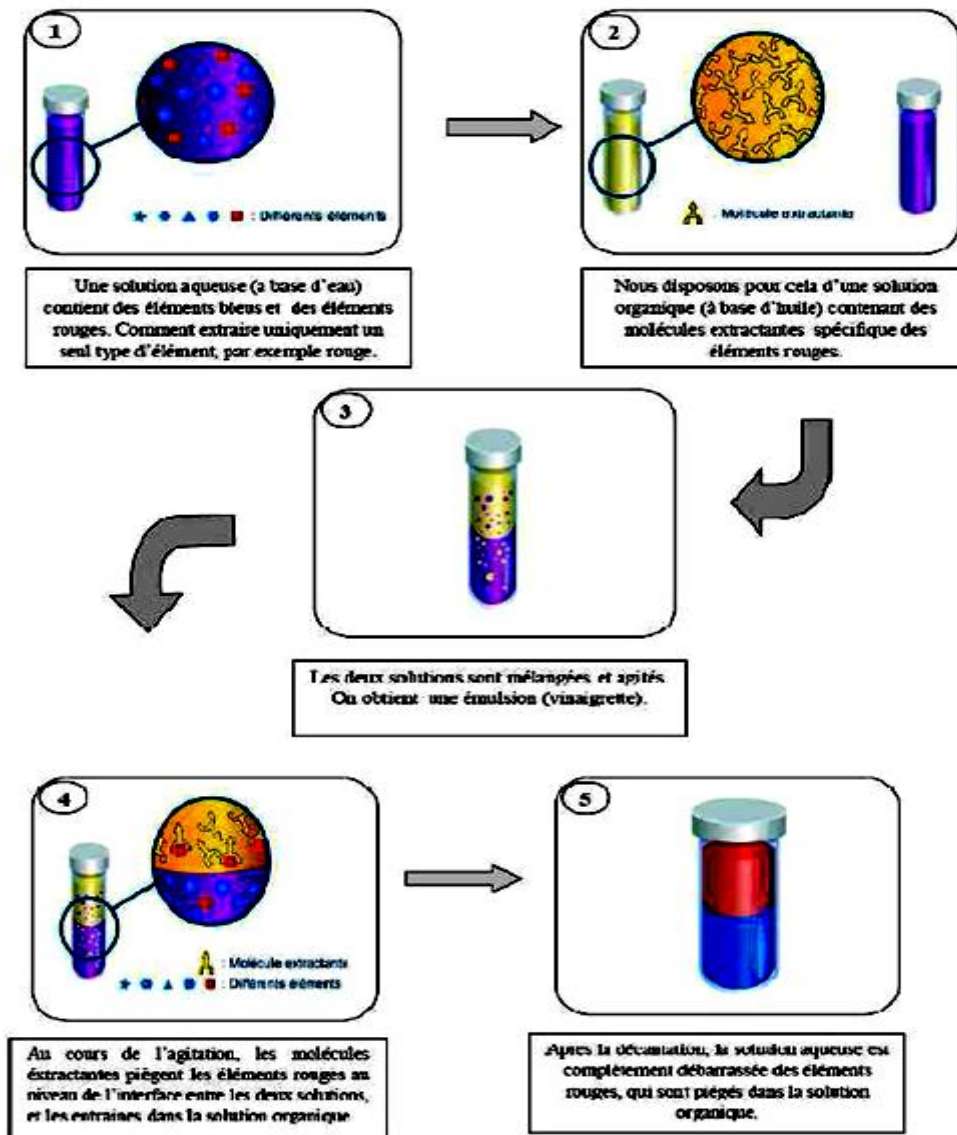


Figure (I.4) : Le principe de séparation par extraction liquide - liquide.

I.2.6. Les étapes d'extraction liquide-liquide

Les principales étapes sont :

- ✦ Extraction du soluté : en hydrométallurgie, la phase d'alimentation est généralement aqueuse et le solvant organique. En pétrochimie, les deux phases sont généralement organiques.
- ✦ Lavage du solvant qui permet de retirer certaines impuretés extraites et ainsi améliorer la sélectivité du procédé.
- ✦ Récupération du soluté de l'extrait. Ceci peut être fait par distillation, évaporation ou nouvelle extraction liquide-liquide suivie d'une précipitation selon la nature et les propriétés physico-chimiques du soluté et du solvant [8].

I.2.7. Définition du procédé d'extraction :

Le soluté et son système liquide-liquide étant choisis, la réalisation d'un atelier industriel requiert la détermination d'un diagramme de procédé. Celui-ci définit les conditions opératoires : flux entrant et sortant ainsi que leurs débits et compositions (bilan matière). Il est établi à partir des données indispensables suivantes :

- ✦ Le nombre d'étages nécessaires aux séparations pour chaque étape du procédé.
- ✦ Le rapport des phases dans chaque contacteur.
- ✦ Les performances des séparations caractérisées par la teneur en soluté du raffinat, la teneur en soluté de l'extrait avant et après lavage éventuel à reflux, les coefficients de séparation des solutés, notamment des impuretés du composé principal à traiter [12].

I.2.8. Domaines d'application de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide s'est d'abord développée dans l'hydrométallurgie pour la récupération des métaux dans des solutions aqueuses puis a été généralisée :

- ♣ La séparation de composés ayant des températures d'ébullition voisines.
- ♣ La séparation d'azéotropes.
- ♣ La séparation de produits thermo-sensibles.
- ♣ La concentration ou la purification de solutions diluées.
- ♣ L'obtention de produits de haute pureté comme les sels d'uranium de qualité nucléaire ou les sels de terres rares pour l'électronique et l'optique [13].

I.2.9. Choix d'un système industriel d'extraction liquide-liquide

Il faut savoir que l'extraction industrielle s'accompagne souvent d'une des deux opérations suivantes : une séparation sélective ou une séparation de matières premières diluées. La nécessité économique d'une bonne efficacité des séparations conduit à ne considérer que des systèmes continus. L'extraction peut se diviser en trois étapes :

- ✦ l'extraction du soluté à l'aide d'un solvant contenant l'agent actif de la séparation.
- ✦ le lavage par reflux au cours duquel les impuretés sont réextraites du solvant.
- ✦ la récupération des composés de l'extrait (solvant et soluté purs), elle peut être faite par une nouvelle extraction liquide-liquide ou par cristallisation, précipitation ou complexation chimique.

Etant donné un soluté, comment choisir le meilleur système de deux phases pour lequel le soluté présente une solubilité différentielle exploitable industriellement ? Pour un bon procédé industriel il nous faut une installation économique, fiable, compacte, efficace, qui assurera la

séparation avec une excellente sélectivité, une cinétique d'échange rapide à des températures et pressions voisines des conditions ambiantes.

- ✦ Le choix du solvant est primordial et très complexe, en effet celui-ci doit satisfaire différentes conditions : avoir une forte capacité d'extraction, une grande sélectivité, des caractéristiques physico-chimiques permettant une récupération à la fois facile du soluté et du solvant, une solubilité négligeable dans le raffinat, être stable chimiquement etc ...
- ✦ Des données thermodynamiques sont nécessaires à la détermination des courbes de distribution qui nécessite de nombreuses et fastidieuses mesures.

Pour éviter ces expérimentations trop nombreuses, un système de corrélation, basé sur les mécanismes de transfert de masse, a été mis en place et permet la modélisation dynamique des unités industrielles.

- ✦ Les données cinétiques rendent compte de la vitesse à laquelle s'effectue le transfert du soluté d'une phase à l'autre [12].

I.2.10. Economie des procédés d'extraction liquide-liquide

La conception d'une unité passe par des choix concernant la phase d'alimentation, la phase solvant, les contacteurs liquide-liquide, les conditions opératoires. De plus l'économie d'un procédé est influencée par les traitements subis en amont et en aval de l'unité d'extraction.

L'extraction liquide-liquide est une opération fondamentale à faible coût direct. Sa sensibilité à un grand nombre de facteurs n'en permet pas l'application sans une étude préalable d'optimisation. Les facteurs suivants sont favorables :

- une forte concentration du soluté à extraire
- le choix dans un mélange à séparer du soluté minoritaire (coût d'extraction d'une mole constant pour un système donné).
- la récupération des sous-produits d'un autre procédé qui fournit des matières premières à bas prix (cas de l'uranium sud-africain extrait des résidus aurifères).

I.2.11. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide

L'essor industriel des procédés d'extraction liquide-liquide en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire en sels de pureté exceptionnelle. Au cours de la période 1960-1970 on a assisté à l'application généralisée de cette technique à l'hydrométallurgie, favorisée par la mise au point d'un complexant spécifique du cuivre (chélate).

Actuellement fonctionnent 200 unités industrielles hydrométallurgiques, assurant la récupération, la séparation et la purification de très nombreux métaux. De plus l'extraction

liquide-liquide est appliquée à la fabrication de l'acide phosphorique très pur, du brome, du nitrate de potassium, et des acides nitrofluorhydriques. En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine) [12].

Le tableau suivant résumé quelque application industrielle de l'extraction liquide-liquide.

Tableau (I.3) : Application de l'extraction Liquide-Liquide [4].

Industrie	Applications	Activités
<i>Pétrochimique</i>	<ul style="list-style-type: none"> ˆ Production d'aromatiques ˆ Purification du Pétrole ˆ Alkylation 	Optimisation de Procédés
<i>Chimique</i>	Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides...	Optimisation et Développement du procédé
<i>Alimentaire et Pharmaceutique</i>	<ul style="list-style-type: none"> ˆ Récupération des antibiotiques et Vitamines ˆ Purification des produits génétiques 	Optimisation et développement du procédé
<i>Métallurgique</i>	Récupération et purification des métaux	Recherche de solvants plus efficaces
<i>Nucléaire</i>	Traitement des déchets	Développement de procédés
<i>Environnementale</i>	<ul style="list-style-type: none"> ˆ Traitement des eaux polluées ˆ Récupération et recyclage de sous-produits 	Optimisation et développement du procédé

I.3. LES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE (ELL)

I.3.1. Introduction

La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé et notamment le taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation). Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît. A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse [4].

I.3.2. Equilibre liquide-liquide d'un système ternaire

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

I.3.2.1. Diagramme triangulaire :

Cette représentation repose sur la propriété suivante des triangles équilatéraux : la somme des segments découpés sur les côtés par des parallèles à ceux-ci, à partir d'un point du triangle, est égale à un côté figure (I.5). [14]

$$\overline{S_a} + \overline{Ab} + \overline{Bs} = \overline{AB} = \overline{BS} = \overline{SA}.$$

Chaque sommet du triangle représente un corps pur; un mélange binaire est situé sur un côté (exemple : C mélange de A et B) ; un mélange ternaire M est représenté par un point à l'intérieur du triangle. La composition de ce mélange sera (avec les notations précédentes, W étant par exemple un pourcentage en poids) :

$$W_A = \overline{S_a} \dots W_B = \overline{Ab} \dots W_S = \overline{Bs}.$$

Avec :

$$W_A + W_B + W_S = 100$$

C'est-à-dire qu'un côté du triangle équivaut à 100%.

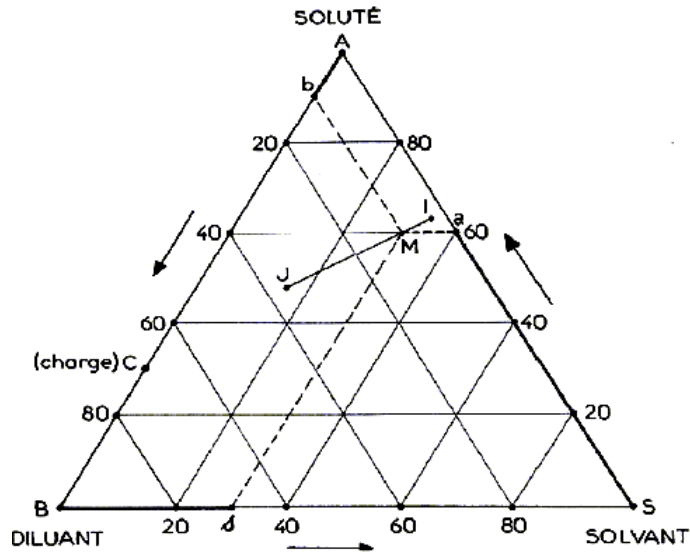


Figure (I.5) : représentation triangulaire équilatérale

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

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

Les coordonnées des points I et J précisent les compositions des solutions correspondantes, les lettres I et J représentent leurs quantités (en poids si les concentrations sont en % poids par exemple). Il se peut que le point M n'ait pas de signification physique, c'est-à-dire qu'il ne lui corresponde pas une phase homogène mais au contraire un extrait E et un raffinat R en équilibre figure (I.6).

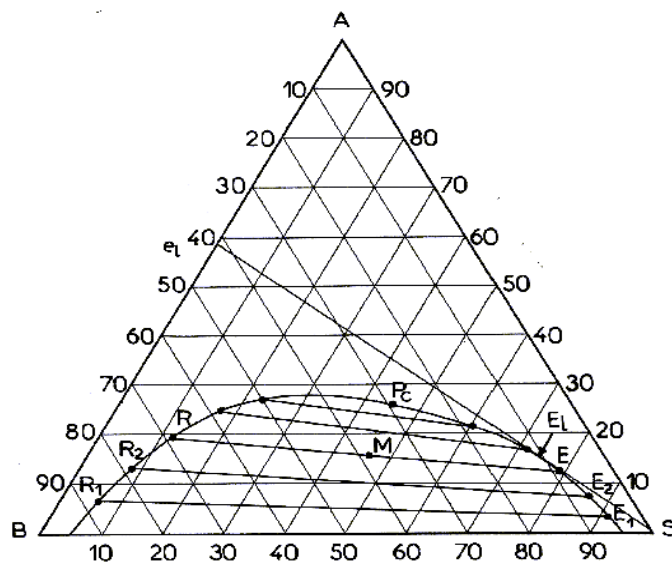


Figure (I.6) : Isotherme de solubilité à une branche

D'après la règle des moments chimiques, on aura :

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

Et M, R, E seront alignés ; c'est une ligne d'équilibre.

L'ensemble des points représentatifs des phases saturées (extraits et raffinats) constitue une courbe qui peut être soit à une branche (figure I.5), soit à 2 branches (figure I.6). Dans le cas de la figure (I.6) les extraits et les raffinats tendent l'un vers l'autre quand leur teneur en soluté A croît ; les lignes d'équilibre raccourcissent pour se transformer à la limite en un point critique (P_c). La courbe, lieu des solutions saturées, s'appelle l'isotherme de solubilité ; elle divise le triangle en plusieurs régions dont l'une correspond à des mélanges globaux M se résolvant en 2 phases en équilibre (zone d'immiscibilité).

Quand une ligne d'équilibre est horizontale, il y a solutropie, l'azéotropie correspond au cas où la ligne d'équilibre passe par le point S. En effet, quand on élimine le solvant d'une phase (E ou R) on obtient un mélange binaire (e ou r) de A et B qui est la projection par S du point représentatif (E ou R) sur AB ; la figure (I.7) montre cette construction. La dernière étape de l'extraction étant toujours l'élimination du solvant il n'y aura pas de séparation si e et r sont confondus, c'est-à-dire si la ligne d'équilibre passe par S [15].

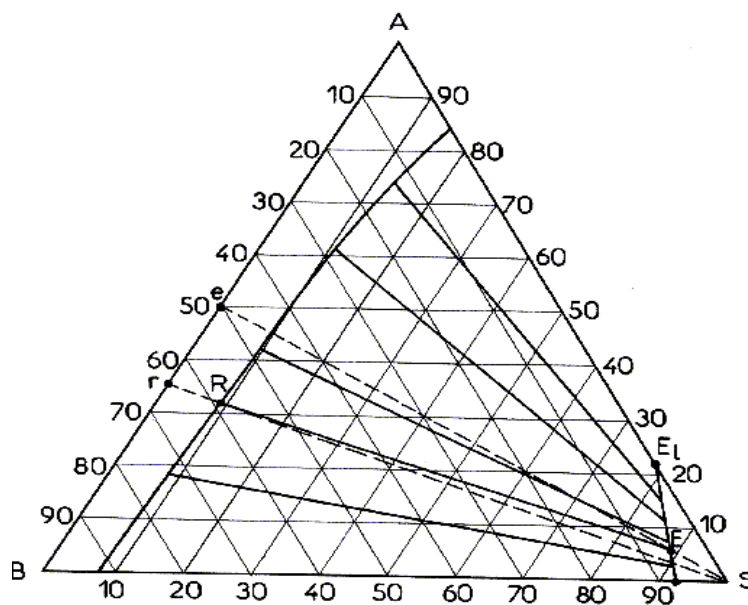


Figure (I.7) : Isotherme de solubilité à deux branches

I.3.2.2. Interpolation des lignes d'équilibre :

L'expérience fournit toujours un nombre limité de lignes d'équilibre et les calculs d'efficacité pourront faire appel à des lignes supplémentaires qu'il faut déterminer graphiquement. Dans ce but, on associe un point à chaque ligne d'équilibre, l'ensemble des points obtenus permet de tracer une courbe de corrélation (figure I.8).

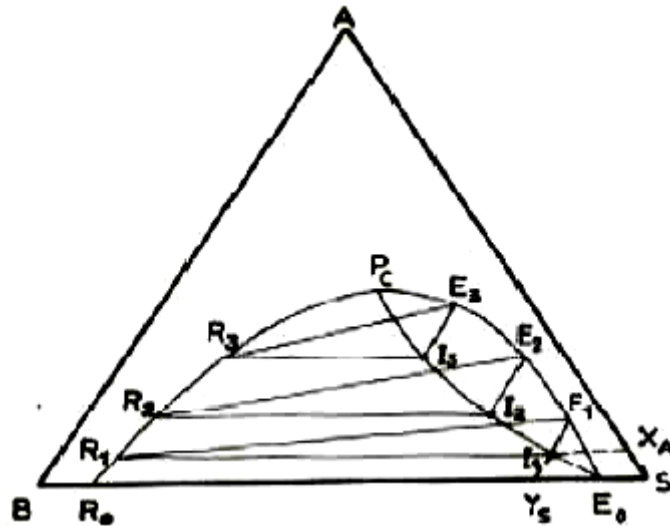


Figure (I.8) : courbe de corrélation

On peut par exemple, remplacer une ligne d'équilibre par un point I de coordonnées Y_S et X_A , comme le montre la figure (I.8). Cette courbe commence en E_0 et se termine au point critique, elle permet d'interpoler par une construction inverse les compositions de toutes les phases en équilibre.

Il est possible de transformer le triangle équilatéral en un triangle rectangle isocèle par une projection. On porte alors en coordonnées les teneurs en solvant et en soluté, la teneur en diluant est obtenue par complément à 100. Les constructions précédentes sont encore valables avec ce mode de représentation [14].

I.3. 3. Paramètres de suivi

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

I.3. 3.1. Coefficient de partage :

La distribution d'un soluté entre les deux phases liquides à l'équilibre est donnée par le coefficient de partage D. Cette grandeur se définit comme le rapport des teneurs respectives du soluté dans l'extrait et le raffinat, lorsque l'équilibre des teneurs en soluté des phases est réalisé.

$$D = \frac{\text{Teneur en soluté dans l'extrait}}{\text{Teneur en soluté dans le raffinat}} = \frac{y}{x} \dots\dots\dots(I.1)$$

Le coefficient de partage varie avec la nature du soluté et du solvant et généralement avec les teneurs en soluté d'un mélange donné. Il change aussi avec la température.

I.3.3.2. Courbe de partage ou d'équilibre :

La courbe de partage représente la variation de la teneur en soluté dans l'extrait (y) en fonction de la teneur en soluté dans le raffinat (x) à l'équilibre. La courbe représentative est une droite lorsque le coefficient de partage est constant, c'est à dire qu'il est indépendant des teneurs du soluté dans les phases [16].

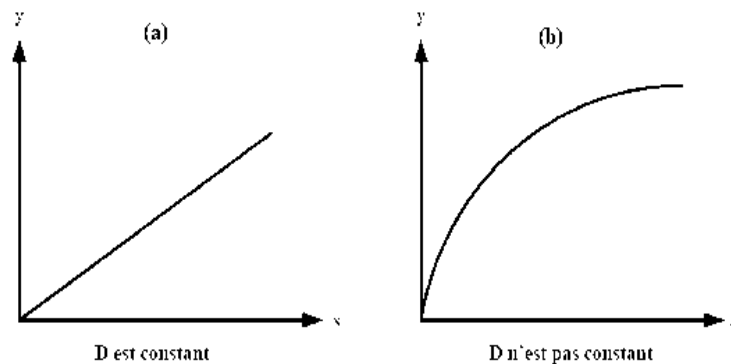


Figure (I.9) : courbe de distribution (a) : régulière, (b) : irrégulière.

I.3.3.3. Sélectivité :

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

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

$$Y_B = \frac{y_B}{y_A + y_B} \quad \text{et} \quad X_B = \frac{x_B}{x_A + x_B}$$

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

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \dots\dots\dots(I.2)$$

Dans le cas d'un solvant sélectif pour le constituant B, l'extrait s'enrichit en soluté si :

$$Y_B/X_B > Y_A/X_A \quad \text{donc :} \quad S > 1.$$

par contre si le solvant est sélectif pour le constituant A, le raffinat s'enrichit en soluté si :

$$Y_B/X_B < Y_A/X_A \quad \text{donc :} \quad S < 1.$$

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant [17].

I.3. 3. 4. Facteur de Séparation :

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

$$\beta^* = \frac{D_1}{D_2} \dots \dots \dots (I.3)$$

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

I.3. 3. 5. Calcul des équilibres liquide-liquide :

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

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

$$x_i^E Y_i^{L,E} = x_i^R y_i^{L,R} \dots \dots \dots (I.4)$$

Est ainsi possible de relier le « pouvoir solvant », le « coefficient de partage » et la « sélectivité » aux coefficients d'activité y_i^L .

« Pouvoir solvant », on entendra la solubilité d'un composé représentatif d'une famille donnée dans les solvants étudiés, par exemple de l'hexane dans les solvants polaires. La relation suivante qui précède, et désignant par l'indice 1 l'hexane, par l'exposant R la phase riche en hexane, et par l'exposant E celle riche en solvant, on voit que la solubilité de l'hexane s'exprime par la relation :

$$x_1^E = \frac{x_1^R y_1^{L,R}}{y_1^{L,E}} \dots \dots \dots (I.5)$$

Si, en outre, les solubilités réciproques de l'hexane et du solvant sont faibles, alors l'activité de l'hexane (égale au produit $x_1^R y_1^{L,R}$) dans la phase riche en hexane est très voisine de 1, (ainsi que l'activité du solvant dans la phase riche en solvant) et on peut écrire :

$$x_1^E \approx \frac{1}{y_1^{L,E}} \dots \dots \dots (I.6)$$

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

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

$$\frac{x_i^E}{x_i^R} = \frac{y_i^{L,R}}{y_i^{L,E}} \dots \dots \dots (I.7)$$

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

$$y_i^{L,E} \alpha_{ij} = \frac{x_i^E/x_i^R}{x_j^E/x_j^R} = \frac{x_i^E/x_j^E}{x_i^R/x_j^R} = \frac{y_j^{L,E}/y_i^{L,E}}{y_j^{L,R}/y_i^{L,R}} \dots \dots \dots (I.8)$$

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

$$\alpha_{ij} = \frac{y_j^{L,E}}{y_i^{L,E}} \dots \dots \dots (I.9)$$

Ce n'est cependant qu'une approximation commode, dans le cas de la séparation aromatiques/paraffines par exemple, les mélanges d'hydrocarbures sont loin d'être idéaux ; elle permet cependant, à l'aide des coefficients d'activité à dilution infinie d'une paraffine et d'un aromatique dans des solvants polaires, d'établir une échelle de sélectivité qui peut guider dans le choix des solvants. [35]

Chapitre II

II. METHODES EXPERIMENTALES DE L'ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

II.1. Introduction

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour les systèmes ternaires Eau-Pentanol-DMF/DMAC)

La détermination des données d'équilibre liquide-liquide a été réalisée par le biais de la réfractométrie et les courbes d'étalonnage donnant l'indice de réfraction pour différentes compositions.

II.2. Produits chimiques utilisés

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude ainsi que leur source, leur degré de pureté, certaines de leurs propriétés physiques telles que le poids moléculaire, la densité, et l'indice de réfraction sont montrés dans le tableau suivant:

II.2.1. Le solvant :

L'alcool amylique, également connu sous le nom de pentanol, est un composé chimique contenant des molécules d'hydrogène et de carbone. L'alcool amylique est obtenu par la fermentation de la fécule de pomme de terre ou de certaines céréales. L'alcool amylique peut être retrouvé sous huit formes différentes. On peut également obtenir de l'alcool amylique par synthèse.

C'est un alcool primaire dont la solubilité dans l'eau est partielle. En revanche il est soluble dans les alcools et l'éther. Le pentan-1-ol est principalement utilisé comme solvant, notamment dans l'industrie pharmaceutique. Il est très toxique et particulièrement nocif par inhalation.

Les principales applications des pentanols sont les suivantes :

- Intermédiaire en synthèse organique ;
- parfums et arômes ;
- solvants dans la fabrication de résines, fluides hydrauliques.

A/ Propriétés physiques :

À l'exception du 2,2-diméthyl-1-propanol, qui est un solide cristallisé, les pentanols sont des liquides incolores, mobiles, d'odeur piquante et pénétrante. Ils sont peu solubles dans l'eau mais miscibles à de nombreux solvants organiques. Ils servent de solvants pour le camphre, les alcaloïdes, les résines naturelles et synthétiques, l'iode, le phosphore, le soufre. . [22]

Tableau (II.1) : Caractéristiques des solvants utilisés [6]

caractéristiques	Pentanol
Formule semi développée	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$
Etat Physique	<i>Liquide</i>
Masse molaire	88.14 g/mol
Densité	0,8148 g/cm ³
Solubilité	22 g/l à 20°C
Point de fusion	-78,2 °C
Point d'ébullition	137.5 °C
Indice de réfraction η_D^{25}	1,4080

B/ Propriétés chimiques :

Les pentanols sont des produits stables. Ils n'attaquent pas les métaux usuels à température ordinaire. Ils peuvent réagir violemment avec les oxydants. [23]

II.2.2. Les amides utilisés:**Tableau (II.2) :** Caractéristiques des Amides

Nom	Caractéristiques	Valeurs
N-Ndiméthylformamide	Poids moléculaire (mol/l)	73.10
	Densité	0.950
	Indice de réfraction	1.431
N-Ndiméthylfacétamide	Poids moléculaire (mol/l)	87.1
	Densité	0.95
	Indice de réfraction	1.438

II.3. TECHNIQUE EXPERIMENTALE**II.3. 1. Mode opératoire:**

Les courbes bimodales ont été déterminées en utilisant la méthode du point trouble (Cloud-Point) décrite en détail dans [16]. Les lignes d'attache ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction décrite en détail par Briggs et Comings. [16].

L'indice de réfraction de chaque phase à l'équilibre correspondant à chaque extrémité des lignes d'attache est mesuré afin de pouvoir déterminer leurs compositions. La marche à suivre, pour tracer point par point les courbes d'équilibre des systèmes considérés par la méthode de mesure de l'indice de réfraction comporte les deux étapes suivantes:

(m)g de diluant + (m)g de soluté
+ (m)g de solvant



Le mélange est agité pendant 2h
Jusqu' à dissolution complète sur un
agitateur Magnétique



Après 24h au repos dans des ampoules
à décanter les deux phases sont
alors séparés par décantation puis pesées .



Figure (II.1) : Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.

II.3. Détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaire

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

II.3.1. Courbe détermination de la courbe binodale:

La construction de la courbe bimodale 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 a commencé de perdre son homogénéité et juste après ce point on remarque la présence des deux phases), on note le volume de solvant versé et on mesure l'indice de réfraction (η_D) des nouveaux mélanges à l'aide d'un réfractomètre.

Partie gauche de la courbe: nous suivons les mêmes étapes précédente, la différence entre les deux parties consiste dans : pour la 2^{ème} partie, les mélanges binaires initiaux sont (soluté +solvant), et on ajoute le troisième élément (diluant) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble.

La conversion des compositions obtenue en poids (masses) à des fractions massique est déterminée par la relation suivante :

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

Avec :

X_i : la fraction massique du constituant (i) (Soluté, Solvant, Eau).

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

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

Les tableaux (II.3), (II.4) résumet et rassemblent les résultats obtenus pour les deux systèmes aux différents pourcentages massiques.

Tableau (II.3): Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau+DMF+PENTANOL).

X_{EAU}	X_{DMF}	$X_{PENTANOL}$	η_D
0,1108	0	0,8892	1,4299
0,1149	0,0127	0,8723	1,4235
0,1282	0,0962	0,7754	1,4207
0,1334	0,1622	0,7042	1,4117
0,1525	0,243	0,6045	1,4103
0,1602	0,2703	0,5694	1,4097
0,2593	0,2972	0,4435	1,4034
0,3479	0,243	0,4091	1,3991
0,4082	0,1989	0,3929	1,3922
0,4773	0,1329	0,3898	1,3789
0,5563	0,0642	0,3795	1,3638
0,6107	0,0103	0,3789	1,3578
0,6179	0	0,3821	1,3450

Tableau (II.4): Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau+DMAC+PENTANOL).

X_{EAU}	X_{DMAC}	$X_{PENTANOL}$	η_D
0,1421	0	0,8579	0,1421
0,1435	0,0103	0,8461	0,14354
0,1438	0,1205	0,7356	0,14385
0,1613	0,1746	0,6639	0,16137
0,1679	0,2333	0,5987	0,16796
0,1821	0,2652	0,5525	0,18213
0,2235	0,3193	0,4570	0,22357
0,3334	0,3175	0,3490	0,33342
0,4285	0,2623	0,3091	0,42853
0,5362	0,1720	0,2916	0,53629
0,5925	0,1231	0,2843	0,59252
0,6586	0,0592	0,2821	0,6586
0,7043	0,0103	0,2853	0,7043
0,7088	0	0,2912	0,7088

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

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

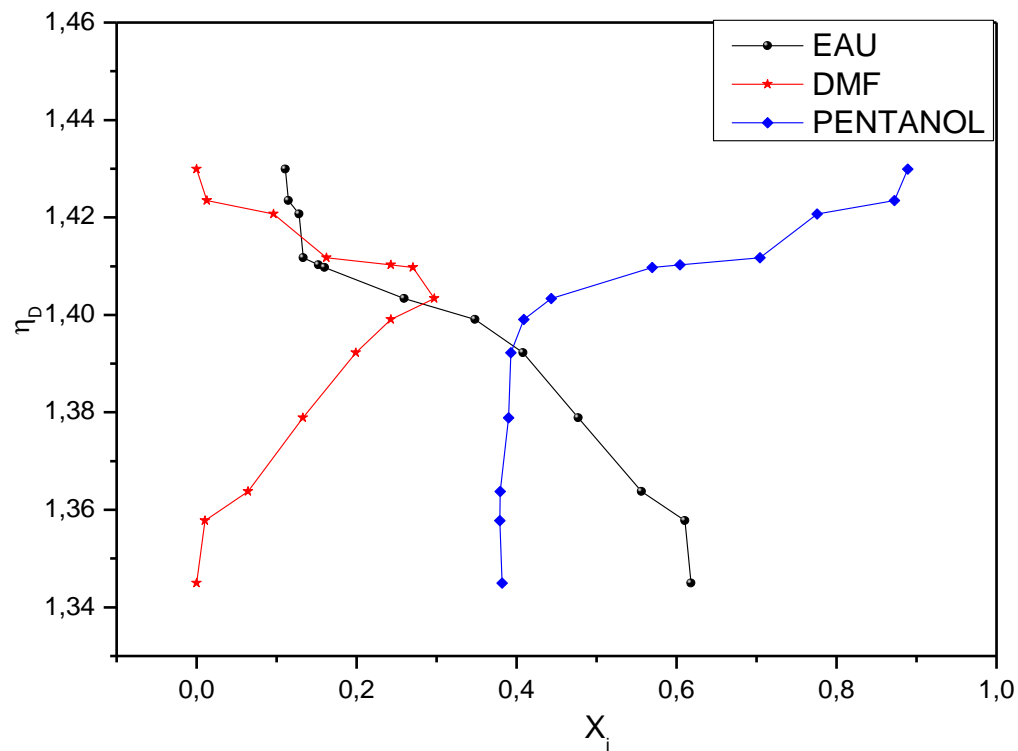


Figure (II.2) : Courbe d'étalonnage du système Eau-DMF-PENTANOL

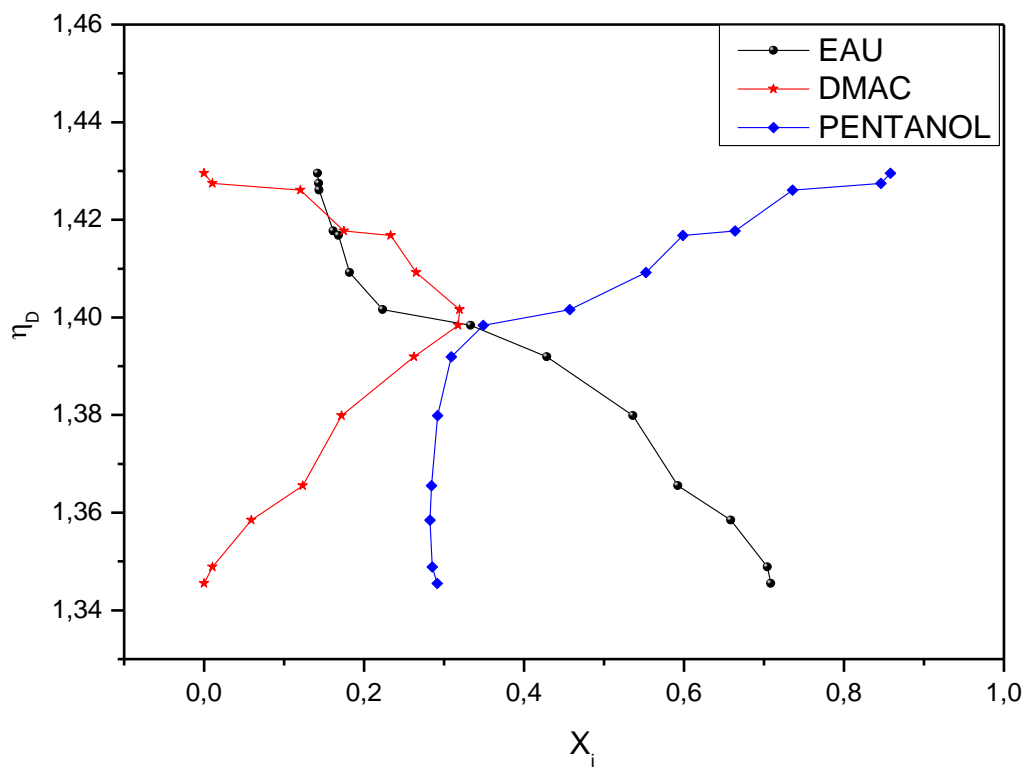


Figure (II.3) : Courbe d'étalonnage du système Eau-DMAC-PENTANOL

II.3.2. Détermination des droites d'équilibres:

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

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 2 heures afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 200 ml pour une durée de 20 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'étalonnages présentées ci-dessus.

II.4. Fiabilité des données d'équilibres

La fiabilité des données expérimentales des droites d'équilibre obtenues (tie-line) peut être vérifiée par l'application des corrélations d'*Othmer-Tobia*, *Hand*, *Ishida* et *Bachman-Brown* avec des expressions définies par les équations suivantes :

A. Modèle d'*OTHMER-TOBIAS* :

$$\ln\left(\frac{1-X_{33}}{X_{33}}\right) = A + B \cdot \ln\left(\frac{1-X_{11}}{X_{11}}\right) \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

B. Modèle de *HAND* :

$$\ln\left(\frac{X_{21}}{X_{11}}\right) = C + D \cdot \ln\left(\frac{X_{23}}{X_{33}}\right) \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

C. Modèle d'*ISHIDA* :

$$\ln\left(\frac{X_{23} \cdot X_{31}}{X_{33} \cdot X_{21}}\right) = E \cdot \ln\left(\frac{X_{31} \cdot X_{13}}{X_{11} \cdot X_{33}}\right) + F \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

D. Modèle de *BACHMAN-BROWN* :

$$\left(\frac{X_{33}}{X_{11}}\right) = G \cdot X_{33} + H \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Où : X_{11} , X_{21} et X_{31} sont les fractions massique de l'eau, le soluté et le solvant dans la phase aqueuse respectivement, tandis que X_{13} , X_{23} et X_{33} sont les fractions massiques de l'eau, le soluté et le solvant dans la phase organique respectivement.

A , B , C , D , E , F , G et H sont les paramètres des corrélations d'*Othmer-Tobias*, de *Hand*, d'*Ishida* et de *Bachman-Brown* respectivement. Ces paramètres seront présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre III

III.1. RÉSULTATS DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE DU SYSTÈME (EAU-DMF/PENTANOL)

Ce chapitre présente tous les résultats d'équilibre liquide-liquide obtenus expérimentalement pour les systèmes ternaires considérés utilisant différentes représentations graphiques ainsi que leurs discussions. Les données expérimentales ont été soumises à un traitement empirique afin de tester différentes corrélations rapportées dans la littérature.

III.1.1. Système (Eau-DMF-Pentanol)

A) Courbe de solubilité:

Les données d'équilibre pour le système ternaire (Eau-DMF-Pentanol) sont présentées dans le tableau (II.3) dans le chapitre précédent et sur la figure (III-1) suivante :

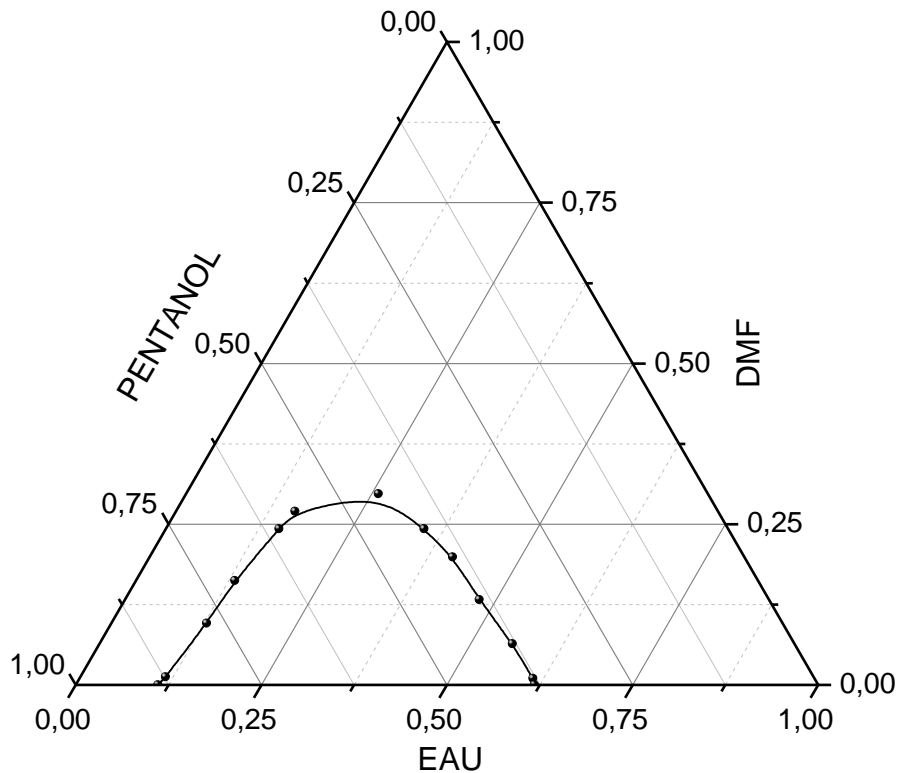


Figure (III.1) : Les données d'équilibres (binodales) du système *Eau-DMF-Pentanol*, à 25°C

B) Droites d'équilibre:

Tableau (III.1): Données d'équilibre (tie-line) du système (Eau- Pentanol-DMF) en fraction massique.

Raffinat			Extrait		
X_{Eau}	X_{Pent}	X_{DMF}	X_{Eau}	X_{Pent}	X_{DMF}
0.6066	0.383	0.0103	0.1234	0.8173	0.0592
0.5994	0.3804	0.0201	0.1314	0.7699	0.0985
0.5899	0.375	0.0349	0.1312	0.7358	0.1329
0.5786	0.3766	0.0447	0.1354	0.7144	0.1501
0.5616	0.3764	0.0618	0.137	0.6909	0.172
0.5413	0.3732	0.0814	0.1431	0.6626	0.1942
0.5178	0.3835	0.0959	0.1469	0.6244	0.2285

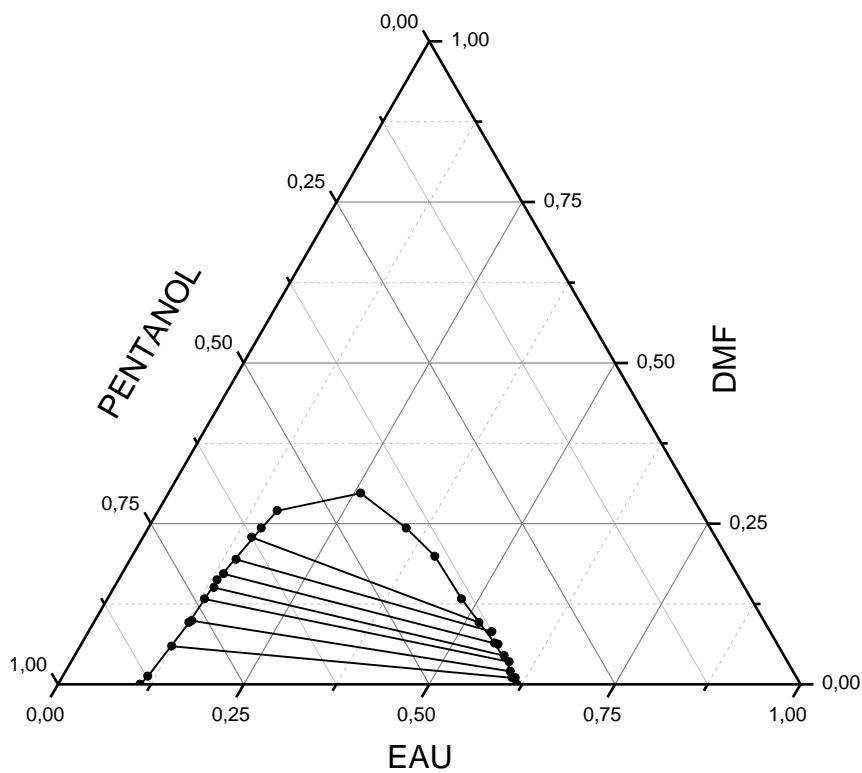


Figure (III.2) : les données d'équilibres (tie – line) du système (Eau -DMF - Pentanol)

III.1.2. Système (Eau-DMAC-Pentanol)

A) Courbe de solubilité:

Les données d'équilibre pour le système ternaire (Eau-DMAC-Pentanol) sont présentées dans le tableau (II.4) dans le chapitre précédent et sur la figure (III-3) suivante :

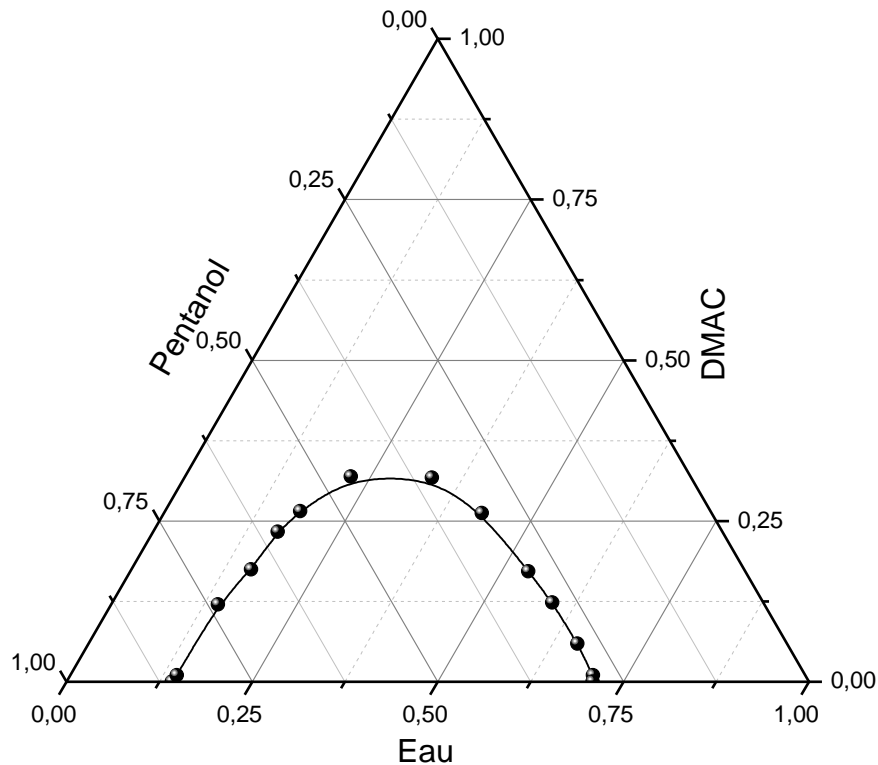


Figure (III.3) : Les données d'équilibres (binodales) du système *Eau-DMAC-Pentanol*, à 25°C

B) Droites d'équilibre:

Tableau (III.2): Données d'équilibre (tie-line) du système (Eau- Pentanol-DMAC) en fraction massique.

<i>Raffinat</i>			<i>Extrait</i>		
X_{Eau}	X_{Pent}	X_{DMAC}	X_{Pent}	X_{Eau}	X_{DMAC}
0.6975	0.2873	0.0150	0.1421	0.7713	0.0864
0.6931	0.2828	0.0239	0.1474	0.7305	0.1219
0.6826	0.2800	0.0373	0.1659	0.6720	0.1619
0.6781	0.2756	0.0466	0.1672	0.6349	0.1944
0.6636	0.2765	0.0598	0.1654	0.6102	0.2244
0.6521	0.2880	0.0590	0.1681	0.5896	0.2421
0.6492	0.2815	0.0692	0.1842	0.5555	0.2602

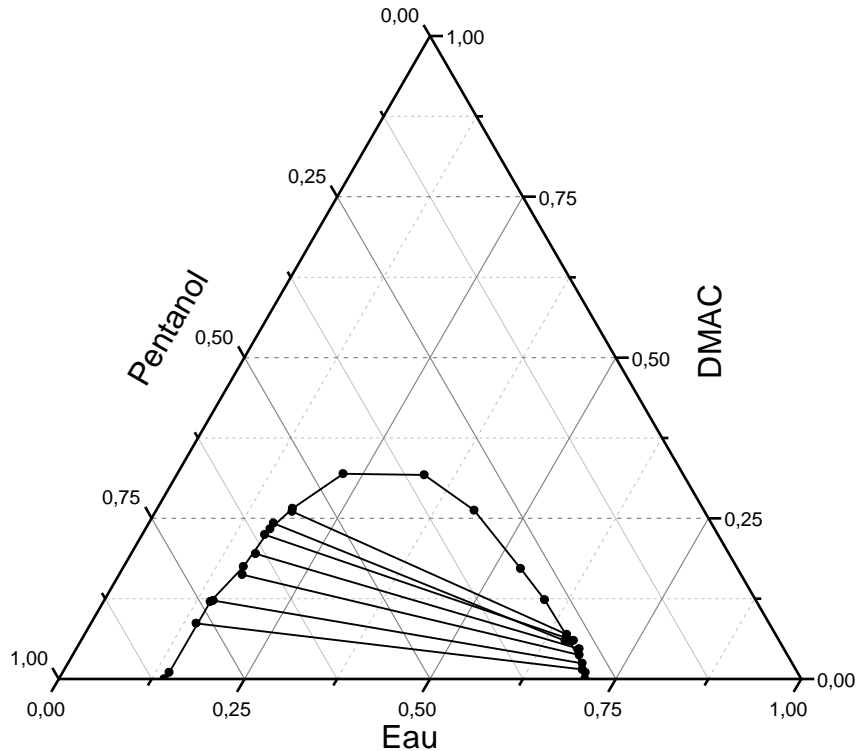


Figure (III.4) : les données d'équilibres (tie – line) du système (Eau -DMAC - Pentanol)

Le diagramme triangulaire est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires pour délimiter le domaine diphasique, du point de vue applications la connaissance de cette région est essentielle dans les procédés industriels car elle est le siège des variations liées aux conditions opératoires du procédé.

Les diagrammes de phases des deux systèmes étudiés montrent le cas le plus fréquent, où le mélange binaire (eau-pentanol) présente une lacune de miscibilité (diagramme de type I) [77, 78]. Il en résulte dans leur diagramme ternaire un domaine de démixtion limité par une courbe binodale; sur ces figures, le soluté est miscible en toutes proportions avec le diluant et le solvant, mais ces derniers ne sont pas totalement miscibles; donc, si à un mélange hétérogène eau-pentanol, on ajoute du DMF (ou DMAC) celui-ci agira comme un « un tiers solvant » et en quantité suffisante, favorisera la formation d'un mélange homogène.

III.1.3. Paramètres de suivi

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 .

III.1.3. 1. Coefficient de distribution :

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 [3,5]:

$$D_i = \frac{X_{i3}}{X_{i1}}$$

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 déterminées à partir de l'analyse des phases (voir la partie expérimentale).

III.1.3. 2. Facteur de Sélectivité(S) :

Dans le cas où l'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 [3,6] :

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{(X_{23}/X_{21})}{(X_{13}/X_{11})}$$

Les valeurs de la sélectivité doivent être supérieures à 1 et la séparation est d'autant plus complète que ce facteur de séparation est élevé.

L'évolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en DMF (ou DMAC) dans la phase aqueuse est tracée sur les figures (III.5) et (III.6). Les meilleures sélectivités sont obtenues avec le DMAC.

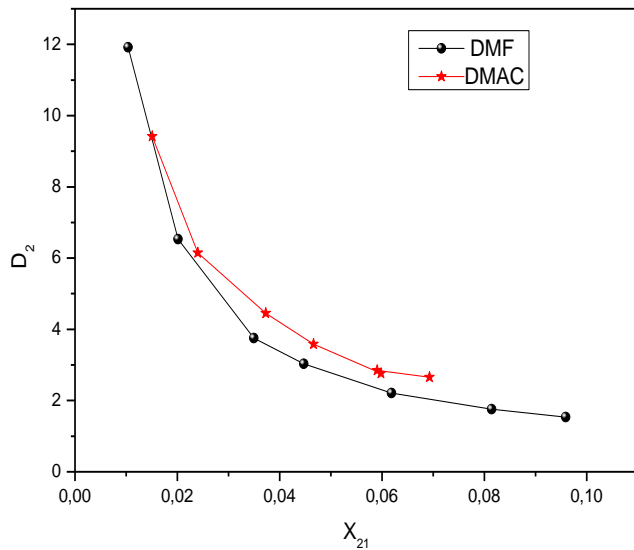


Figure (III.5) : Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction en DMF(ou DMAC) dans la phase aqueuse

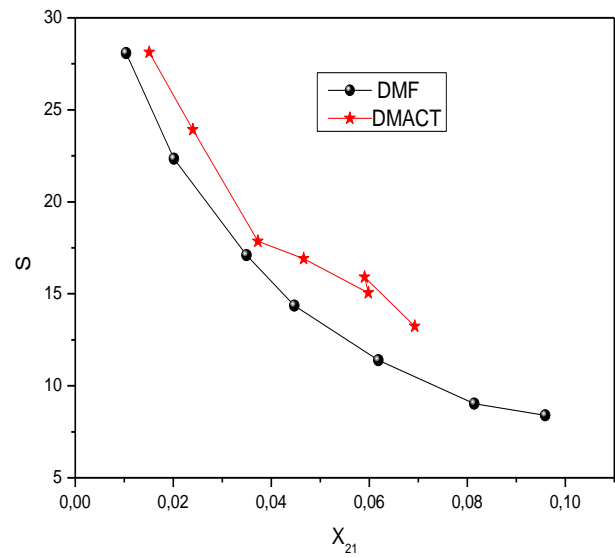


Figure (III.6) : Evolution des coefficients de sélectivité en fonction de la fraction en DMF(ou DMACT) dans la phase aqueuse

On constate que les valeurs expérimentales de facteur de séparation S avec le DMACT sont légèrement supérieures au DMF ce qui confirme son efficacité pour la diminution de la solubilité du pentanol dans l'eau. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants.

III.2. MODÉLISATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La fiabilité des données expérimentales (conodales), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi quatre modèles de corrélation décrits dans le chapitre précédent. Les coefficients ainsi que les facteurs de corrélation (R^2) des équations des différents modèles ont été déterminés graphiquement et les différentes valeurs obtenues sont regroupés . Un facteur de corrélation (R^2) proche de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Les figures (III.7), (III.8), (III.9) et (III.10) représentent les courbes de corrélations obtenus pour les deux systèmes étudiés.

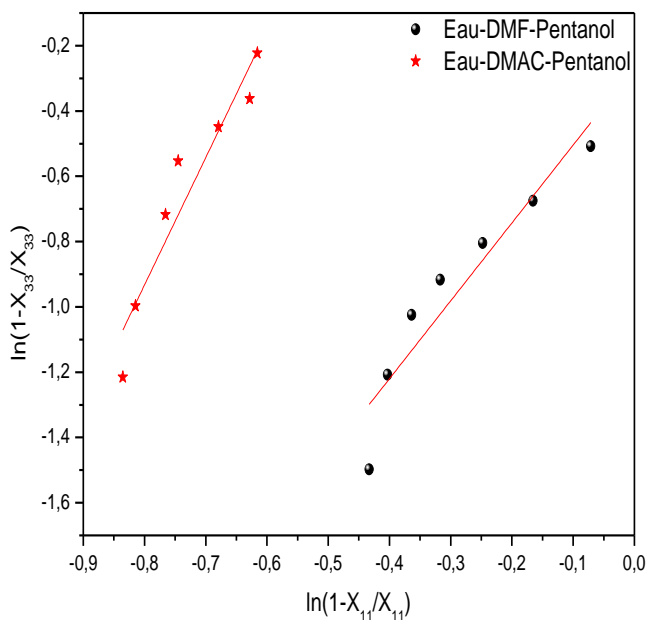


Figure (III.7) : Les données de corrélations d'Othmer-Tobias des systèmes Eau-(DMF/DMAC)-Pentanol

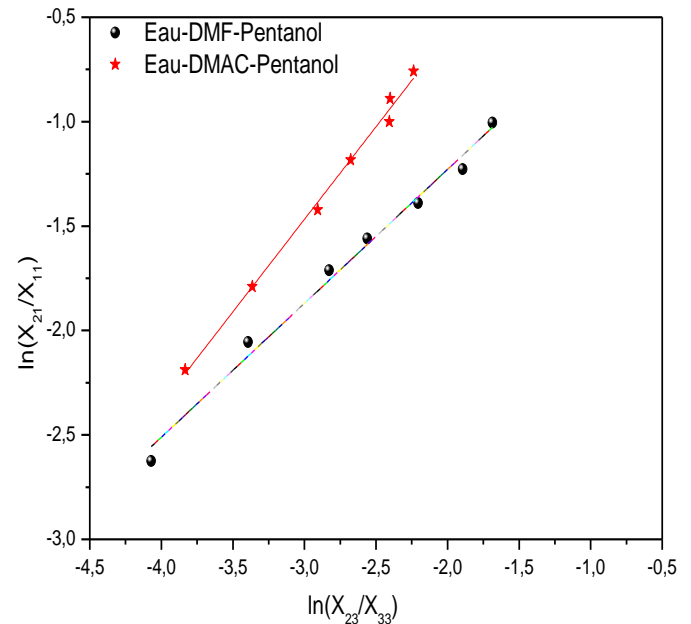


Figure (III.8) : Les données de corrélations de Hand des systèmes Eau-(DMF/DMAC)-Pentanol

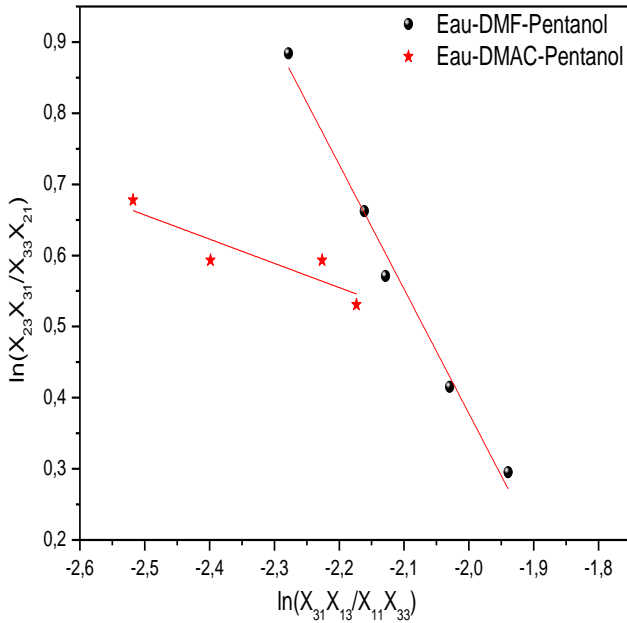


Figure (III.9) : Les données de corrélations d'Ishida des systèmes Eau-(DMF/DMAC)-Pentanol

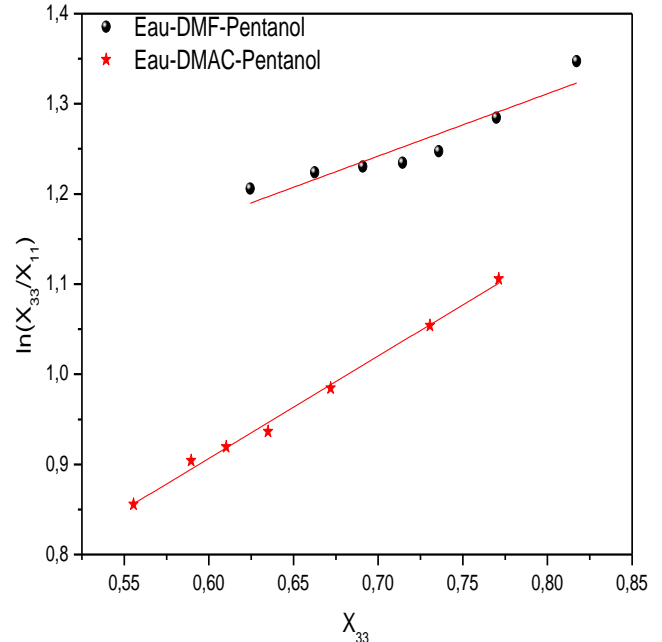


Figure (III.10) : Les données de corrélations de Bachman-Brown du système Eau-(DMF/DMAC)-Pentanol

Tableau (III.3) : Résultats de corrélation pour le système Eau + (DMF / DMAC) + Pentanol

Système	Eau-DMF-Pentanol	Eau-DMAC-Pentanol
OTHMER-TOBIAS	A=-0.26566 B=2.38617 R ² =0.94	A=2.18729 B=3.90007 R ² =0.95
HAND	C=0.05378 D=0.64126 R ² =0.98	C=1.19116 D=0.88624 R ² =0.99
ISHIDA	E=-3,12127 F=-1,74948 R ² =0,98	E=-0,19416 F=-0,34044 R ² = 0,70
BACHMAN-BROWN	G=0,7576 H=0,69205 R ² =0.85	G=0,22561 H=1,13511 R ² =0.99

D'après les valeurs du facteur de corrélation R^2 , montrés dans le tableau (III.3) il peut être conclu que la corrélation de *HAND* semble être la mieux indiquée pour représenter les données d'équilibre liquide-liquide pour le système Eau- (DMF / DMAC)- Pentanol. La corrélation est aussi raisonnablement précise avec des facteurs de corrélations légèrement supérieures à 0.99 ce qui confirme leur précision.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude de l'équilibre liquide-liquide de phases a une grande importance dans le domaine du génie chimique et surtout sur la simulation, l'optimisation et le contrôle des procédés de séparation.

Dans cette étude, des mesures expérimentales ont été effectuées dans le laboratoire de département de génie des procédés de l'université d'el-oued pour comprendre le comportement de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire : Eau- (DMF/DMAC)-Pentanol à 25°C. 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 le système ternaire étudié montrent clairement la bonne concordance entre les données calculées et expérimentales.

Le calcul de coefficient de distribution et le facteur de séparation montre que la séparation de système liquide liquide est possible en utilisant le pentanol comme solvant pour séparer d'autre solvant plus solubles dans l'eau.

Une poursuite de ce travail envisage des mesures sur de nouveaux systèmes ternaire qui ouvrent également des perspectives d'emploi des sels minéraux et l'étude de leurs influencent sur l'équilibre thermodynamique des systèmes étudiés.

Références

- [1] American Conference of Governmental Industrial Hygienists (1991) Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 6th ed., Vol. 1, Cincinnati, OH, pp. 488–490
- [2] Antoine, J.L., Arany, J., Leonard, A., Henrotte, J., Jenar-Dubuisson, G. & Decat, G. (1983) Lack of mutagenic activity of dimethylformamide. *Toxicology*, 26, 207–212
- [3] (Marsella, 1995). Information available in 1995 indicated that it was produced in 19 countries (Chemical Information Services, 1995).
- [4] (Conférence américaine des États-Unis).
- [5] TROCHIMOWICZ H.J. - Dimethylacetamide in alkylpyridines and miscellaneous organic nitrogen compounds. *Patty's Toxicology*, 5 e éd., vol. 4, 1310-1318
- [6] N,N-Dimethylacetamide (DMAC) SIDS initial assessment report for 13 SIAM, 2001. Consultable sur le site www.inchem.org/pages/sids.html
- IUCLID Dataset - N,N-Dimethylacetamide. European Commission - European Chemicals Bureau, 2000. Consultable sur le site ecb.jrc.it et CD-ROM.
- [7] KIRK-OTTMER - Encyclopedia of chemical technology, 4 éd. New York, John Wiley and sons, vol. 1, 4 | N,N-Dimethylacetamide. In : Base de données HSDB. Hamilton, Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité, 2003. Consultable sur le site toxnet.nlm.nih.gov pp. 160-164, 1991.
- [8] IUCLID Dataset - N,N-Dimethylacetamide. European Commission - European Chemicals Bureau, 2000. Consultable sur le site ecb.jrc.it et CD-ROM.
- [9] www.interfora.fr
- [10] René Rhode, «Extraction liquide-liquide», Cours, Lycée Pradeau La Sède Tarbes, 1998.
- [11] <http://www.inrs.fr/accueil/dms/inrs/CataloguePapier/DOSSIERWEB/TI-DW31/dw31.pdf>
- [12] - Robert H. Perry et Don W. Green, Perry's chemical engineers 'handbook, McGraw-Hill, 2007.- Marcel Loncin, Opérations unitaires du Génie Chimique, Paris, Dunod, 1961.
- [13] <http://web-sciences.com/fiches2d/fiche5/fiche5.php>
- [14] Hachemi Djamel & Fillali Soufian, Etude expérimentale de l'équilibre du système (Eau – Acides carboxyliques- Solvants) thèse d'Ingénieur d'Etat, Université Biskra, 2010.
- [15] www.cea.fr
- [16] www.emse.fr
- [17] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction-liquide-liquide>.
- [18] ALDERS (L). Liquid Liquid Extraction. Elsevier Pub. Co., 1955.

Références

- [19] J.DURANDET, A.RUFF et coll, extraction par solvant (Vol. 2. 2nd ed), pages 566 –570, Paris, 2003.
- [20] industriesdesprocedes.perso.sfr.fr/Cours/GC/extrliqliq/...
- [21] Archane .A, « 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.
- [22] J.P.WAUQUIER; Le raffinage du pétrole, procédé de séparation; Edition Technip, Paris,1998.
- [23] The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biological. 14th ed. Whitehouse Station: Merck and Co; 2006.
- [24] Wiley guide to chemical incompatibility. 3 rd ed. 2009: pp 686-687 et 826827.
- [25] Annales de Toxicologie Analytique 2010; 22(2): 51-59 E. Abe et coll.

Résumé :

Cette étude vise à l'extraction des amides pour l'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire.

Les données d'équilibre liquide-liquide pour le système ternaire eau-(DMF/DMAC)-pentanol, est étudié à température constante 25°C et pression ambiante. Les coefficients de distribution ont été calculé pour évaluer la solubilité des amides. Le diagramme de solubilité pour le système ternaire dans ce travail, ont été déterminés par la méthode de point trouble.

La sélectivité est calculée pour évaluer l'efficacité de solvant. La fiabilité des données d'équilibre expérimentale (tie-line) a été vérifiée par plusieurs corrélations.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, système ternaire, amides, pentanol.

Abstract:

This study aims at the extraction of amides for the liquid-liquid equilibrium of a ternary system.

The liquid-liquid equilibrium data for the ternary water- (DMF / DMAC) -pentanol system is studied at a constant temperature of 25 ° C and ambient pressure. The distribution coefficients were calculated to evaluate the solubility of the amides. The solubility diagram for the ternary system in this work, were determined by the cloud point method.

The selectivity is calculated to evaluate the solvent efficiency. The reliability of the experimental equilibrium data (tie-line) has been verified by several correlations.

Key words: Liquid-liquid Equilibrium, ternary system, amids, pentanol.

ملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى استخلاص الأميدات من أجل توازن السائل السائل للنظام الثلاثي.

تتم دراسة بيانات توازن السائل السائل لنظام الماء (DMF / DMAC) - بنتانول عند درجة حرارة ثابتة تبلغ 25 درجة مئوية والضغط المحيط. تم حساب معاملات التوزيع لتقييم قابلية ذوبان الأميدات. تم تحديد مخطط الذوبان للنظام الثلاثي في هذا العمل ، بواسطة طريقة النقطة المضطربة.

تم حساب الانتقائية لتقييم كفاءة المذيبات و تم التحقق من موثوقية بيانات التوازن التجريبية (خط التعادل) من خلال العديد من الارتباطات.

الكلمات الدالة: توازن محلول - محلول، النظام الثلاثي، الأميدات، البنتانول.