

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



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: كيمياء الصناعية
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

Doctorat en

Chimie Industrielle

Option: Génie des Procédés et Environnement

**ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES
EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DES SYSTEMES
TERNAIRES ET QUATERNAIRES**

Présentée par :

BACHA Oussama

Soutenu publiquement le 25 /05 / 2016

Devant le jury composé de :

| | | | |
|-------------------------|-----|--------------------|---------------|
| Mr. DEBABECHE Mahmoud | Pr | Président | Univ. BISKRA |
| Mr. HASSEINE Abdelmalek | Pr | Directeur de thèse | Univ. BISKRA |
| Mr. KORICHI Mourad | MCA | Examineur | Univ. OUARGLA |
| Mr. MADANI Hakim | MCA | Examineur | Univ. BATNA |
| Mr. MERZOUGUI Abdelkrim | MCA | Examineur | Univ. BISKRA |
| Mr. NEDJAR Zohir | MCA | Examineur | Univ. BISKRA |

Remerciements

- *Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terme ce long et dur travail ;*

- *En premier lieu je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur HASSEINE Abdelmalek professeur à l'Université de Biskra pour : sa disponibilité, ses conseils avisés et pour la confiance qu'il m'a accordés tout au long de ma formation. Il a guidé dans la recherche de Doctorat, il m'a fait profiter de son expérience et de sa rigueur, ce fut un grand plaisir de travailler avec lui. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude et de mon admiration pour ses qualités scientifiques, Merci encore Monsieur HASSEINE Abdelmalek.*

- *Je tiens aussi à remercier Monsieur DEBABECHE Mahmoud professeur à l'université de Biskra pour m'avoir fait un grand honneur et plaisir en acceptant de présider le jury.*

- *Je remercie aussi Messieurs KORICHI Mourad Maître de conférence à l'Université de Ouargla, MADANI Hakim Maître de conférence à l'Université de Batna, MERZOUGUI Abdelkrim et NEDJAR Zohir Maîtres de conférence à l'université de Biskra pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail ;*

- *Je ne saurais oublier toutes les autres personnes qui, plus ou moins directement, ont contribué aussi bien à la réussite de ce travail*

TITRE: ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DES SYSTEMES TERNAIRES ET QUATERNAIRES

Résumé

Les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires {Eau + éthanol + dichlorométhane}, {Eau + éthanol + diéthyl éther}, et {Eau + éthanol + chloroforme}, et les systèmes quaternaires {Eau + éthanol + diéthyl éther + (dichlorométhane ou chloroforme)} ont été déterminées expérimentalement à la température de 293,15 K et à la pression atmosphérique. La fiabilité des données thermodynamiques ont été vérifiées à l'aide des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. Les résultats expérimentaux des conodales ont été corrélées à l'aide du modèle thermodynamique NRTL. Les résultats obtenus en comparant les solvants (dichlorométhane, diéthyle éther, chloroforme) et les solvants mixtes ((diéthyl éther + dichlorométhane), ou (diéthyl éther + chloroforme)) montrent que les facteurs de séparations du système {Eau + éthanol + dichlorométhane} est supérieur à celui des autres systèmes {Eau + éthanol + diéthyl éther ou chloroforme}. D'autre part le solvant mixte (50% chloroforme + 50% diéthyl éther) donne un facteur de séparation plus élevé que tous les systèmes ternaires et quaternaires {Eau + éthanol + diéthyl éther + (dichlorométhane ou chloroforme)}.

Mots-clés : Equilibre liquide-liquide, modèle NRTL, corrélations d'Othmer-Tobias et Hand.

**TITLE: EXPERIMENTAL STUDY AND MODELING OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM
TERNARY AND QUATERNARY SYSTEMS**

Abstract

The liquid-liquid equilibrium data for the ternary systems {water + ethanol + dichloromethane}, {water + ethanol + diethyl ether}, and {water + ethanol + chloroform}; the quaternary systems {water + ethanol + diethyl ether + (dichloromethane or chloroform)} was examined experimentally at 293.15 K and atmospheric pressure. The thermodynamic data consistency was checked using the correlations of Othmer-Tobias and Hand. The experimental tie-line data was correlated using the thermodynamic model NRTL. Accordingly, comparison of the extractive capacity of the solvent and the mixed solvent as regards the distribution coefficients and separation factors showed that the system {water + ethanol + dichloromethane} had a separation factor above for systems {water + ethanol + diethyl ether, or chloroform}. On the other hand the mixed solvent (50% chloroform + 50% diethyl ether) had a highest separation factor than all the ternary and quaternary systems {water + ethanol + diethyl ether + (dichloromethane, or chloroform)}.

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

ملخص

اجريت قياسات تجريبية للتوازن (سائل - سائل) للأنظمة الثلاثية {الماء + الإيثانول + ثنائي كلورو ميثان} {ماء + الإيثانول + ايثر}، و {الماء + الإيثانول + الكلوروفورم}؛ و الرباعية {الماء + الإيثانول + ثنائي كلورو ميثان أو كلوروفورم + ايثر} في درجة حرارة 293.15 كلفن و تحت ضغط جوي. لمعرفة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طريقة أوتمار- توبياس و طريقة هاند لإثبات صحة هذه النتائج. لقد استعملت النتائج التجريبية للحصول على عناصر التداخل للنموذج الترموديناميكي NRTL. و لقد اظهرت المقارنة ما بين السعة الاستخلاصية لكل مذيب على حدى ثم المذيبات الممتزجة فيما يتعلق معاملات التوزيع و عامل الفصل ان النظام {الماء + الإيثانول + ثنائي كلورو ميثان} الاحسن بالنسبة للأنظمة {الماء + الإيثانول + ثنائي كلورو ميثان أو كلوروفورم أو ايثر}. من ناحية اخرى المذيب المختلط (50% الكلوروفورم 50% ايثر) وجد أنه المذيب الأفضل بالنسبة لكافة الأنظمة الثلاثية و الرباعية المدروسة.

الكلمات المفتاحية: توازن (سائل - سائل)، النموذج الترموديناميكي NRTL ، طريقة أوتمار- توبياس و هاند.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

| | | |
|-----------------------|---|------|
| RESUME | í .. | I |
| ABSTRACT | í ...í í í í ..í í í í | II |
| | í ...í í í í .í í í í . | III |
| SOMMAIRE | í í í .í | IV |
| NOMENCLATURE | í . | VIII |
| LISTE DES FIGURES | í í í í í í í í í í ...í í í í í í í í í í í í í í í í í í ... | IX |
| LISTE DES TABLEAUX | í . | XIV |
| INTRODUCTION GENERALE | í | 2 |

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

| | | |
|--|---|----|
| I.1 Introduction | í | 5 |
| I.2 Etude Bibliographique | í | 6 |
| I.3 Références Citées Dans Le Chapitre I | í | 21 |

CHAPITRE II : ETUDE THEORIQUE

| | | |
|--|---|----|
| II.1 Introduction | í | 23 |
| II.2 Définition Des Solvants | í . | 23 |
| II.3 Utilisation Des Solvants | í | 24 |
| II.4 Les Risques Liés A Utilisation Des Solvants | í | 25 |
| II.4.1 Risques sur La Santé | í | 25 |
| II.4.2 Risques D'incendie/Explosion | í | 25 |
| II.4.3 Risques sur L'environnement | í | 26 |
| II.4.4 Protection Contre Le Risque Des Solvants | í | 26 |
| II.5 Ethanol | í | 26 |
| II.5.1 Propriétés Physiques | í ... | 27 |
| II.5.2 Propriétés Chimiques | í .. | 28 |
| II.5.3 Utilisations | í .. | 28 |

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| II.5.4 Toxicité Sur L'homme | 29 |
| II.5.4.1 toxicité Aiguë | 29 |
| II.5.4.2 Toxicité Chronique | 30 |
| II.5.4.3 L'effets Cancérogènes | 30 |
| II.5.5 Recommandations Liées Aux Risques De l'ethanol | 30 |
| II.5.5 .1 Recommandations Techniques | 30 |
| II.5.5 .2 Recommandations Médicales | 31 |
| II.6 Diéthyl Ether | 31 |
| II.6.1 propriétés Physiques | 32 |
| II.6.2 Propriétés Chimiques | 32 |
| II.6.3 Utilisations | 33 |
| II.6.4 Toxicité Sur L'homme | 33 |
| II.6.4.1 Toxicité Aiguë | 33 |
| II.6.4.2 Toxicité Chronique | 34 |
| II.6.4.3 Toxicité Cancérogène | 34 |
| II.6.5 Recommandations Liées Aux Risques De Diéthyl Ether | 35 |
| II.6.5 .1 Recommandations Techniques | 35 |
| II.6.5.2 Recommandations Médicales | 35 |
| II.7 Dichlorométhane | 36 |
| II.7.1 propriétés Physiques | 36 |
| II.7.2 Propriétés Chimiques | 37 |
| II.7.3 Toxicité Sur L'homme | 37 |
| II.7.3.1 Toxicité Aiguë | 38 |
| II.7.3.2 Toxicité Chronique | 38 |
| II.7.3.3 L'effets Cancérogènes | 39 |
| II.7.4 Recommandations Liées Aux Risques De Dichlorométhane | 39 |
| II.7.4.1 Recommandations Techniques | 39 |
| II.7.4.2 Recommandations Médicales | 40 |
| II.8 Chloroforme | 40 |
| II.8.1 Propriétés Physiques | 41 |
| II.8.2 Propriétés Chimiques | 41 |
| II.8.3 Utilisations | 42 |

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| II.8.4 Toxicité Sur L'homme | 42 |
| II.8.4.1 Toxicité Aiguë | 42 |
| II.8.4.2 Toxicité Chronique | 43 |
| II.8.5 Recommandations Liées Aux Risques De Chloroforme | 43 |
| II.8.5.1 Recommandations Techniques | 43 |
| II.8.5.2 Recommandations Médicales | 44 |
| II.9 Références Citées Dans Le Chapitre II | 46 |
| CHAPITRE III : NOTIONS THERMODYNAMIQUES | |
| III.1 Introduction | 50 |
| III.2 Définitions | 50 |
| III.3 Grandeurs Extensives Et Intensives | 51 |
| III.4 Premier Principe De La Thermodynamique | 52 |
| III.5 L'entropie Et Le Deuxième Principe De La Thermodynamique | 52 |
| III.6 Notions Sur Les Diagrammes Des Phases | 53 |
| III.7 Le Potentiel Chimique D'une Phase | 54 |
| III.7.1 En Fonction Du Coefficient D'activité | 54 |
| III.7.2 En Fonction De L'énergie De Gibbs De La Phase | 54 |
| III.8 Modèles Thermodynamiques | 57 |
| III.8.1 Modèle WILSON | 58 |
| III.8.2 Modèle NRTL | 59 |
| III.8.3 Modèle UNIQUAC | 61 |
| III.8.4 Modèle UNIFAC | 62 |
| III.8 Références Citées Dans Le Chapitre III | 65 |
| CHAPITRE IV : PROCEDURE EXPERIMENTALE | |
| IV.1 Introduction | 68 |
| IV.2 Matériels | 68 |
| IV.3 Produits | 68 |
| IV.4 Techniques Expérimentales | 69 |
| IV.5 Composition De La Courbe De Solubilité Et Les Conodales | 69 |
| IV.5.1 Les Systèmes Ternaires | 69 |
| IV.5.1.1 Première Etape | 69 |
| IV.5.1.2 Deuxième Etape | 70 |

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| IV.5.2 Les Systèmes Quaternaires | 70 |
| IV.6 Les Courbes D'Étalonnages | 71 |
| IV.6.1 Systèmes Ternaires | 71 |
| IV.6.2 Systèmes Quaternaires | 72 |
| IV.7 Références Citées Dans Le Chapitre IV | 78 |

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

| | |
|---|-----|
| V.1 Introduction | 80 |
| V.2. Partie I : Les Résultats Expérimentaux Des Equilibres Liquide-Liquide | 81 |
| V.2.1 Séparation Du Mélange {Eau + Ethanol} A L'aide Des Solvants Organique (DEE, DCM Ou CHCl ₃) | 81 |
| V.2.1.1.1. Eau ó Ethanol ó Diéthyl Ether | 81 |
| V.2.1.1.2 Eau ó Ethanol ó Dichlorométhane | 82 |
| V.2.1.1.3. Eau ó Ethanol ó Chloroforme | 83 |
| V.2.1.2. Coefficient de Distribution et Facteur de Séparation | 84 |
| V.2.1.3 Corrélations d'Othmer-Tobias Et Hand | 86 |
| V.2.2. Séparation du mélange {Eau + Ethanol} à l'aide des solvants mixtes (DEE+ DCM), (DEE+ CHCl ₃) | 88 |
| V.2.2.1.1. Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (0% DCM +100%DEE) | 89 |
| V.2.2.1.2. Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (25% DCM +75%DEE) | 89 |
| V.2.2.1.3. Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (50% DCM +50%DEE) | 90 |
| V.2.2.1.4. Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (75% DCM +25%DEE) | 92 |
| V.2.2.1.5. Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (100% DCM +0%DEE) | 93 |
| V.2.2.1.6. Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (25% CHCl ₃ +75%DEE) | 94 |
| V.2.2.1.7. Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (50% CHCl ₃ +50%DEE) | 95 |
| V.2.2.1.8. Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (75% CHCl ₃ +25%DEE) | 96 |
| V.2.2.1.9. Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (100% CHCl ₃ +0%DEE) | 97 |
| V.2.2.2.1. Le Coefficient De Distribution Et Le Facteur De Séparation | 98 |
| V.2.2.2.1.1. Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (DCM+DEE) | 98 |
| V.2.2.2.1.2 Eau ó Ethanol ó Solvant Mixte (CHCl ₃ +DEE) | 100 |
| V.2.2.2.2 Corrélations d'Othmer-Tobias Et Hand | 102 |
| V.2.3. Partie II : Modèle de corrélation et estimation des paramètres d'interaction binaire | 105 |

SOMMAIRE

| | |
|---|-----|
| V.2.3.1.Mélanges ternaires | 105 |
| V.2.3.1.1.Eau ó Ethanol ó Diéthyl éther | 105 |
| V.2.3.1.2.Eau ó Ethanol ó Dichlorométhane | 106 |
| V.2.3.1.3.Eau ó Ethanol ó Chloroforme | 106 |
| V.2.3.2. Mélanges quaternaires | 108 |
| V.2.3.2.1.Eau ó Ethanol ó Solvant mixte (0% DCM +100%DEE) | 108 |
| V.2.3.2.2.Eau ó Ethanol óSolvant mixte (25% DCM +75%DEE) | 109 |
| V.2.3.2.3 Eau ó Ethanol ó Solvant mixte (50% DCM +50%DEE) | 109 |
| V.2.3.2.4 Eau ó Ethanol ó Solvant mixte (75% DCM +25%DEE) | 110 |
| V.2.3.2.5 Eau ó Ethanol ó Solvant mixte (100% DCM +0%DEE) | 110 |
| V.2.3.2.6 Eau ó Ethanol ó Solvant mixte (25% CHCl ₃ +75%DEE) | 111 |
| V.2.3.2.7 Eau ó Ethanol óSolvant mixte (50% CHCl ₃ +50%DEE) | 111 |
| V.2.3.2.8 Eau ó Ethanol ósolvant mixte (75% CHCl ₃ +25%DEE) | 112 |
| V.2.3.2.9 Eau ó Ethanol ó Solvant mixte (100% CHCl ₃ +0%DEE) | 113 |
| V.3 Références Citées Dans Le Chapitre V | 116 |
| CONCLUSION GENERALE | 118 |
| ANNEXE | 121 |
| PUBLICATIONS REALISEES AU COURS DE LA THESE | 114 |

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

| | |
|---------------------------------|---|
| DCM | Dichlorométhane |
| DEE | Diéthyl éther |
| CHCl ₃ | Chloroforme |
| A | NRTL Paramètre D'interaction Binaire |
| a ₁ , b ₁ | Constantes de l'équation de Othmer-Tobias |
| a ₂ , b ₂ | Constantes de l'équation de Hand |
| F | Fonction Objectif |
| T | Température |
| w | Fraction Massique |
| x | Fraction Molaire |
| R | Coefficient De Régression |
| n _D | Indice De Réfraction |
| D ₁ | Coefficient De Distribution De L'eau |
| D ₂ | Coefficient De Distribution De L'éthanol |
| S | Facteur De Séparation |
| Lit | Littérature |
| Exp | Expérimentale |
| i,j | Composants |
| Min | Minimal |
| NRTL | Non-Random, Two-Liquid |
| RMSE | Root Mean Square Error |
| UNIQUAC | UNIversal QUAsiChemical |
| LLE | Équilibre liquid liquide |

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| Figure I.1 | L'équilibre de phases de n-heptane- 2-propanol - sulfolane à 303,15 K (fractions massiques)í | 6 |
| Figure I.2 | Courbes de sélectivité pour le système méthanol-acétate d'éthyle-eau avec des différents sels: température, 303,15 Kí | 7 |
| Figure I.3 | Diagramme d'équilibre du système (l'eau + éthanol + acétate d'hexyle):ô expérimental; --- NRTL ($\alpha = 0,2$), à 298 ,15 Kí | 8 |
| Figure I.4 | Diagramme d'équilibre du système (l'eau + éthanol + acétate d'hexyle):ô expérimental; --- NRTL ($\alpha = 0,2$), à 308,15 Kí | 9 |
| Figure I.5 | Diagramme d'équilibre du système (l'eau + éthanol + acétate d'hexyle):ô expérimental; --- NRTL ($\alpha = 0,2$), à 318,15 Kí | 9 |
| Figure I.6 | L'équilibre liquide-liquide du système iso-octane + o-xylène + méthanol, à 283,15, 298,15 et 308,15K. Points : résultats expérimentaux; lignes : résultats de corrélationí ... | 11 |
| Figure I.7 | L'effets de l'addition de l'éthanol sur la solubilité de l'eau dans la 2-éthyl-1-hexanol à des températures différentes (-●-) 298,15 K, (-□-) 303,15 K, (- -) 308,15 K, (-ê-) 3013,15 K.í | 12 |
| Figure I.8 | Les courbes de miscibilité pour system ternaire : Eau + acide propanoïque + cyclohexanone: ■ courbes de solubilité; ◇ conodales; ○ UNIFACí | 13 |
| Figure I.9 | Données de sélectivité pour le système expérimental (méthanol + toluène + dodécane) à la température : ● 298,15 K,○ 303,15 K, ► 313,15 Kí | 13 |
| Figure I.10 | Données de sélectivité pour le système expérimental (éthanol + toluène + dodécane) dans les températures : ● 298,15 K; ○,303,15 K,► 313,15 Kí .. | 14 |
| Figure I.11. | Corrélation d'Othmer-Tobias de système (eau + acide carboxylique + maléate de diméthyle) à T=298,2 K: ◇ l'acide formique, ■ l'acide acétique, ▲ l'acide propanoïque, * l'acide butyriqueí .. | 15 |
| Figure I.12 | Corrélation de Hand de système (eau + l'acide propanoïque + hydrocarbure) à T=303,2 K: ▲ cyclohexane, ● toluène, ◆ methylcyclohexaneí ... | 16 |

LISTE DE FIGURES

| | | |
|---------------------|---|----|
| | continues représentent l'etalonnageí í í í í í í í í í í í í í í í | 74 |
| Figure IV.7 | Les indices de réfraction du système (eau + éthanol + mixte solvant (75% DCM +25% DEE)), (-■-) eau; (-★-) (75% DCM +25% DEE). Les lignes continues représentent l'etalonnageí í í í í í í í í í í | 74 |
| Figure IV.8 | Les indices de réfraction du système (eau + éthanol + mixte solvant (100% DCM+0% DEE)), (-■-) eau; (-★-) (100% DCM+0% DEE). Les lignes continues représentent l'etalonnageí í í í í í í í í í í í í í í í | 75 |
| Figure IV.9 | Les indices de réfraction du système (eau + éthanol + mixte solvant (25% CHCl ₃ +75% DEE)), (-■-) eau; (-★-) (25% CHCl ₃ +75% DEE). Les lignes continues représentent l'etalonnageí í í í í í í í í í í í í í í í | 75 |
| Figure VI.10 | Les indices de réfraction du système (eau + éthanol + mixte solvant (50% CHCl ₃ +50% DEE)), (-■-) eau; (-★-) (50% CHCl ₃ +50% DEE). Les lignes continues représentent l'etalonnageí í í í í í í í í í í í í í í í | 76 |
| Figure IV.11 | Les indices de réfraction du système (eau + éthanol + mixte solvant (75% CHCl ₃ +25% DEE)), (-■-) eau; (-★-) (75% CHCl ₃ +25% DEE). Les lignes continues représentent l'etalonnageí í í í í í í í í í í í í í í í | 76 |
| Figure IV.12 | Les indices de réfraction du système (eau + éthanol + mixte solvant (100% CHCl ₃ +0% DEE)), (-■-) eau; (-★-) (100% CHCl ₃ +0% DEE). Les lignes continues représentent l'etalonnageí í í í í í í í í í í í í í í í | 77 |

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figure V.1 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau + éthanol + DEE à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentaleí í í í í í í í í í í í í í ..í í .. | 81 |
| Figure V.2 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau + éthanol +DCM à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentaleí í í í í í í í í í í í í í í í | 82 |
| Figure V.3 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau + éthanol + CHCl ₃ à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentaleí í í í í í í í í í í í í í í ... | 83 |
| Figure V.4 | Corrélations d'Othmer-Tobias pour Eau + Ethanol + (DCM, DEE ou CHCl ₃) à T = 293,15 K et à la pression atmosphériqueí í í í í í í í í í í ... | 87 |

LISTE DE FIGURES

| | | |
|--------------------|--|------------|
| Figure V.5 | Corrélations de Hand pour Eau + éthanol + (DCM, DEE ou CHCl_3) à $T = 293,15 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique. í í í í í í í í í í í í í í | 87 |
| Figure V.6 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (0% DCM + 100% DEE)) à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentaleí í í í .í í | 89 |
| Figure V.7 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (25% DCM + 75% DEE)) à $T = 293,15 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentaleí í í | 90 |
| Figure V.8 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (50% DCM + 50% DEE)) à $T = 293,15 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentaleí .í | 91 |
| Figure V.9 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (75% DCM + 25% DEE)) à $T = 293,15 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentaleí í í | 92 |
| Figure V.10 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (100% DCM + 0% DEE)) à $T = 293,15 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale í í í . | 93 |
| Figure V.11 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (25% CHCl_3 + 75% DEE)) à $T = 293,15 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale í í í | 94 |
| Figure V.12 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (50% CHCl_3 + 50% DEE)) à $T = 293,15 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentaleí í | 95 |
| Figure V.13 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (75% CHCl_3 + 25% DEE)) à $T = 293,15 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentaleí í í . | 96 |
| Figure V.14 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (100% CHCl_3 + 0% DEE)) à $T = 293,15 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale..í í í | 97 |
| Figure V.15 | Facteur de la séparation S (Eau + éthanol + solvant mixte (DCM + DEE)), comploté contre la fraction massique de l'éthanol dans la phase aqueuse W_{2R} à $T = 293,15 \text{ K}$ et à la pression atmosphériqueí í í í í í í í í í í | 100 |
| Figure V.16 | Facteur de la séparation S (Eau + éthanol + solvant mixte (CHCl_3 + DEE)), | |

LISTE DE FIGURES

| | | |
|--------------------|--|-----|
| | comploté contre la fraction massique de l'éthanol dans la phase aqueuse W2R à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique | 102 |
| Figure V.17 | Corrélations d'Othmer-Tobias pour {Eau + Ethanol + solvant mixte (DCM+DEE)} à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique | 102 |
| Figure V.18 | Corrélations d'Othmer-Tobias pour {Eau + Ethanol + solvant mixte (CHCl ₃ +DEE)} à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. | 103 |
| Figure V.19 | Corrélations de Hand pour {Eau + éthanol + solvant mixte (DCM+DEE)} à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique | 103 |
| Figure V.20 | Corrélations de Hand pour {Eau + éthanol + solvant mixte (CHCl ₃ +DEE)} à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique | 104 |
| Figure V.21 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau + éthanol + DEE à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) Les points NRTL calculés | 105 |
| Figure V.22 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau + éthanol +DCM à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) Les points NRTL calculés | 106 |
| Figure V.23 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau + éthanol + CHCl ₃ à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) Les points NRTL calculés | 106 |
| Figure V.24 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (0% DCM + 100% DEE)) à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) Les points NRTL calculés | 108 |
| Figure V.25 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (25% DCM + 75% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) Les points NRTL calculés | 109 |
| Figure V.26 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (50% DCM + 50% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) Les points NRTL calculés | 109 |
| Figure V.27 | Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (75% DCM + 25% DEE)) à T = 293,15 K et à la | |

LISTE DE FIGURES

| | | |
|--------------------|---|-----|
| | pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) | |
| | Les points NRTL calculés | 110 |
| Figure V.28 | Les données d'équilibre (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (100% DCM + 0% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) | |
| | Les points NRTL calculés | 110 |
| Figure V.29 | Les données d'équilibre (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (25% CHCl ₃ + 75% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) | |
| | Les points NRTL calculés | 111 |
| Figure V.30 | Les données d'équilibre (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (50% CHCl ₃ + 50% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) | |
| | Les points NRTL calculés | 111 |
| Figure V.31 | Les données d'équilibre (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (75% CHCl ₃ + 25% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) | |
| | Les points NRTL calculés | 112 |
| Figure V.32 | Les données d'équilibre (courbe de miscibilité et conodales) du système (eau + éthanol + solvant mixte (100% CHCl ₃ + 0% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (- * -) | |
| | Les points NRTL calculés | 113 |

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II : ETUDE THEORIQUE

| | | |
|---------------------|---|----|
| Tableau II.1 | Les principales caractéristiques physiques d'éthanol | 27 |
| Tableau II.2 | Les principales caractéristiques physiques diéther | 32 |
| Tableau II.3 | Les principales caractéristiques physiques de dichlorométhane | 36 |
| Tableau II.4 | Les principales caractéristiques physiques chloroforme | 41 |

CHAPITRE IV : PROCEDURE EXPERIMENTALE

| | | |
|---------------------|--|----|
| Tableau IV.1 | Les caractéristiques des produits chimiques utilisés | 69 |
|---------------------|--|----|

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

| | | |
|--------------------|---|----|
| Tableau V.1 | Les données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + DEE) à T = 293,15K | 82 |
| Tableau V.2 | Les données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + DCM) à T = 293,15K | 83 |
| Tableau V.3 | Les données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + CHCl ₃) à T = 293,15K | 84 |
| Tableau V.4 | Les coefficients de distribution des systèmes l'eau + éthanol + solvants (DEE, DCM ou CHCl ₃) à T = 293,15 K et à pression atmosphérique | 85 |
| Tableau V.5 | Les coefficients des corrélations d'Othmer-Tobias, Hand et facteur de régression pour Eau + Ethanol + (DEE, DCM ou CHCl ₃) | 86 |
| Tableau V.6 | Les valeurs de paramètres d'interactions et RMSE des systèmes (Eau + Ethanol + (DEE, DCM ou CHCl ₃)) | 89 |
| Tableau V.7 | Données expérimentales des conodales (fractions massiques) pour {Eau + éthanol + solvant mixte} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique. | 90 |
| Tableau V.8 | Les données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + solvant mixte (50 %DCM+ 50% DEE)) à T = 293,15K. | 91 |
| Tableau V.9 | Les données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + solvant mixte (75% DCM+ 25% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique | 92 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|---------------------|--|-----|
| Tableau V.10 | Les données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + solvant mixte (100% DCM + 0% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique | 93 |
| Tableau V.11 | Les données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + solvant mixte (25% CHCl ₃ + 75% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique | 94 |
| Tableau V.12 | Les données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + solvant mixte (50% CHCl ₃ + 50% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique | 95 |
| Tableau V.13 | Les données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + solvant mixte (75% CHCl ₃ + 25% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique | 96 |
| Tableau V.14 | Les données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + solvant mixte (100% CHCl ₃ + 0% DEE)) à T = 293,15 K et à la pression atmosphérique | 97 |
| Tableau V.15 | Les données expérimentales du facteur de séparation et la distribution de coefficients (D ₁ et D ₂) de l'Eau - Ethanol - solvant mixte (DCM + DEE) | 99 |
| Tableau V.16 | Les données expérimentales du facteur de séparation et la distribution de coefficients (D ₁ et D ₂) de l'Eau - Ethanol - solvant mixte (CHCl ₃ +DEE) | 101 |
| Tableau V.17 | Les coefficients des corrélations et facteur de régression de corrélation de Hand et Øthmer-Tobias | 104 |
| Tableau V.18 | Les coefficients des corrélations et facteur de régression de corrélation de Hand et Øthmer- Tobias | 104 |
| Tableau V.19 | Valeurs des paramètres d'interactions et RMSE des systèmes {Eau + Ethanol + (DEE, DCM ou CHCl ₃)} | 107 |
| Tableau V.20 | Les valeurs de paramètres d'interactions et RMSE des systèmes (Eau + Ethanol + solvant mixte (DCM+ DEE)) systèmes quaternaire | 114 |
| Tableau V.21 | Les valeurs de paramètres d'interactions et RMSE des systèmes (Eau + Ethanol + solvant mixte (CHCl ₃ + DEE)) systèmes quaternaire | 114 |

Etude expérimentale et modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

1. Introduction

Les mélanges de solvants, comprenant des alcools légers avaient suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces dernières années. La majorité des études expérimentales sur les équilibres liquide-liquide a traité des mélanges binaires et ternaires. Les alcools légers ou les alcools avec trois atomes carboniques ou moins sont importants selon les entreprises industrielles. Un exemple typique est le ministère étasunien de l'environnement (EPA Environmental Protection Agency), qui recommande d'utiliser les alcools à cause de leurs capacité d'indice d'octane et de réduit la pollution (principalement l'éthanol) comme des additifs d'essence pour donner des propriétés antidétonantes et aider à réduire des émissions de combustion destructives.

L'extraction liquide-liquide, qui est l'une des opérations d'unitaire la plus importante dans le génie chimique, elle joue un rôle essentiel dans les industries de transformation chimiques. Dans cette opération unitaire, il y a un intérêt actuel considérable dans l'utilisation des solvants mixtes pour l'extraction.

Les mélanges quaternaires sont fréquemment rencontrés dans des processus d'extraction, où les mélanges de dichlorométhane (DCM) + diéthyle l'éther (DEE) et le chloroforme (CHCl_3) + diéthyle l'éther (DEE), aux pourcentages de mélange différents, ont été utilisés comme des solvants mixtes respectivement.

Ce présent travail est principalement basé sur l'étude de nouvelles données d'équilibres liquide-liquide utilisant des mélanges de différents solvants mixtes. La solubilité du dichlorométhane (DCM) et du chloroforme (CHCl_3), comme co-solvant, dans le diéthyle l'éther (DEE), et les effets de synergie positive ou négative pour l'extraction d'éthanol dans la solution aqueuse, ont été examinés.

Pour évaluer les données d'équilibres liquide-liquide de ces systèmes chimiques, la méthode du point trouble a été utilisée pour obtenir la concentration des constituants chimiques dans les phases liquides mutuellement saturées. Le coefficient de distribution (D) et le facteur de séparation (S) ont été déterminés afin d'examiner la capacité de ces solvants

INTRODUCTION GENERALE

mixtes pour séparer l'éthanol de l'eau dans le processus de rétablissement. La fiabilité des conodales a été confirmée en utilisant les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand.

Les données expérimentales ont été également corrélées par le modèle NRTL. Ce modèle dépend d'un ensemble de paramètres à optimiser pour représenter les interactions entre chaque paire des constituants dans le système.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale, comprend les cinq chapitres suivants :

- ✚ Le chapitre I : Comporte l'état de l'art de notre sujet « L'étude expérimentale et modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires » dans un ordre chronologique. Consacré à l'utilisation de l'éthanol comme un soluté ou un solvant. D'autre part, nous avons mis l'accent sur les procédures expérimentales utilisées dans cette thèse.

- ✚ Le chapitre II : Définit d'abord les différents types de solvants, propriétés physico-chimiques, ainsi que leur utilisation et leur risque sur l'être humain, enfin, on présente des recommandations pour chacun des solvants et les produits chimiques que nous utilisons dans notre thèse.

- ✚ Le chapitre III : Il est consacré aux notions thermodynamiques avec explication de ses lois, ainsi que des modèles thermodynamiques, et des généralités sur les diagrammes de phase.

- ✚ Les chapitres IV et V mentionneront les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre pour les différents systèmes étudiés et les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

La conclusion générale résume tous les résultats auxquels cette étude a aboutit.

Etude expérimentale et modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires.

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

I.1 Introduction

Ce travail bibliographique permet de poser les bases d'extraction liquide-liquide ainsi que les équilibres de phases. D'autre part, pour tirer tous les avantages de ce procédé, il faut connaître au départ le procédé d'extraction liquide-liquide ; c'est une technique qui met à profit les différences de solubilité des constituants d'une charge liquide homogène dans un solvant approprié. L'adjonction à la charge d'un solvant partiellement miscible provoque l'apparition d'une seconde phase liquide vers laquelle transfèrent sélectivement les constituants les plus solubles. La séparation des phases par décantation, suivie de l'élimination du solvant qu'elles contiennent, donne deux fractions dont les compositions dépendent des paramètres de l'extraction [1].

L'extraction liquide-liquide par solvant repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquides non-miscibles, cependant d'autres définitions d'extraction par solvant consiste à faire passer, par solubilisation, la substance à extraire dans un solvant. Celui-ci peut être de l'eau, mais généralement, il s'agira d'un solvant organique, issu de la chimie du pétrole : cyclohexane, éther de pétrole, toluène ; cette opération ordinaire dans l'industrie chimique permet de séparer des produits ayant des températures d'ébullition très voisines (donc une distillation trop délicate) mais ayant des propriétés physico-chimiques différentes [2]. Au laboratoire, c'est aussi une technique de purification très employée : dans une ampoule à décanter, les deux liquides séparent les solutés en fonction de leur solubilité dans chaque solvant.

I.2 Etude bibliographique

Il existe un grand nombre d'études dans le domaine de l'extraction et de l'équilibre liquide-liquide, dont on présente quelques-unes des recherches bibliographiques des plus anciennes aux plus récentes :

En 1976, De Santis et col [3] ont utilisé le comportement des différents solvants alcoolique dans une étude des processus de dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtres par extraction, ils ont montré que les alcools de faible poids moléculaire sont parmi les meilleurs solvants disponibles pour cette application. Normal- butyle (n - Butanol) a été utilisé pour cet effet au niveau du laboratoire.

Ashcroft, Stanley et col [4] ont mesurés les données de la phase liquide-liquide pour les systèmes ternaires n-heptane - toluène - sulfolane , toluène - sulfolane dans l'eau, et n -heptane -2-propanol ó sulfolane, et ils ont utilisé le 2-propanol en tant que co-solvant avec du sulfolane pour l'extraction d'hydrocarbures aromatiques et ils ont présenté la courbe de la solubilité à la température 303.15 K (**voir Figure I.1**).

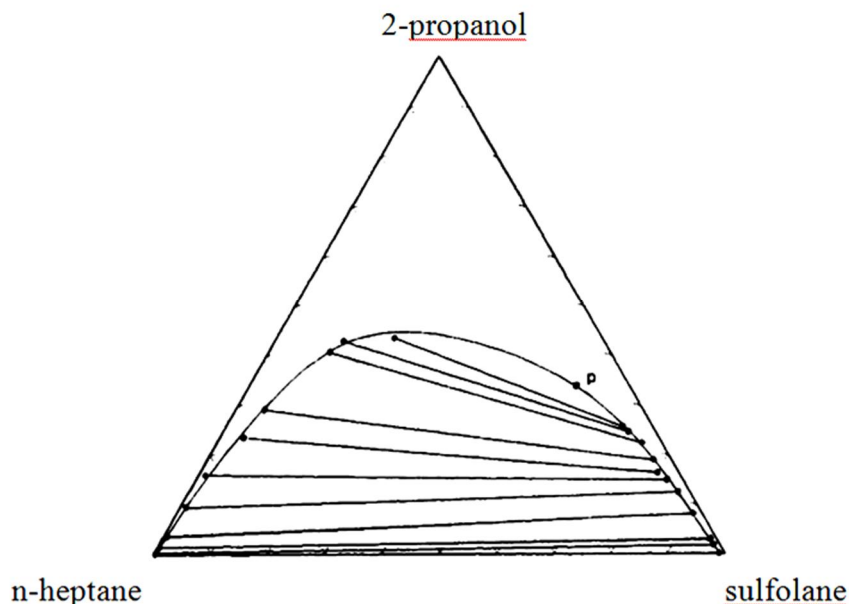


Figure I.1 : L'équilibre de phases de n-heptane- 2-propanol - sulfolane à 303.15 K (fractions massiques) [4]

En 1988, des mesures et des prévision des équilibres liquide-liquide d'acétate d'éthyle -méthanol-eau en présence de sels minéraux dissous ont été effectués par Rajendran, M et col [5] ont été déterminées afin d'étudier l'effet de l'utilisation du

chlorure de sodium, le chlorure de calcium et chlorure de zinc à des concentrations différents. Un changement dans la direction de tie-line a été observée pour le chlorure de sodium à 10%, et à 20 % pour le chlorure de calcium et le chlorure de zinc saturé présentant ainsi une tendance à la formation de solutropie de ce système, qui est non-solutropie dans une condition de non-sel . Les valeurs de sélectivité sont également modifié par rapport à celui d'un état de non-sel, il illustrée par la **Figure I.2**.

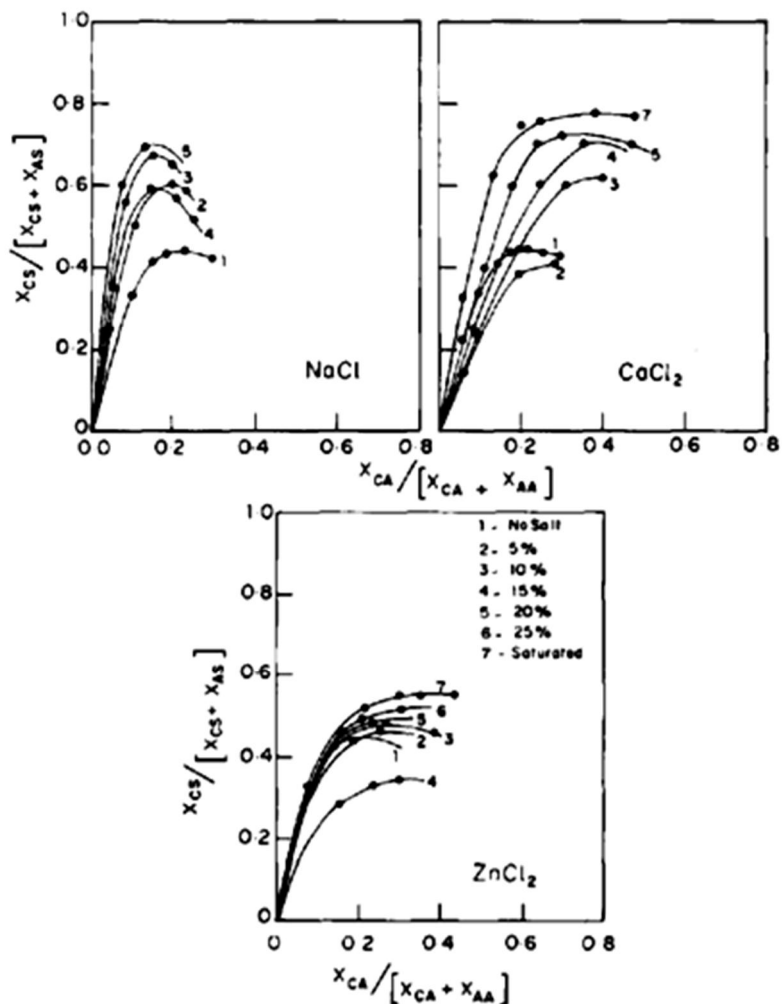


Figure I.2 : Courbes de sélectivité pour le système méthanol-acétate d'éthyle-eau avec des différents sels: température, 30 ° C [5].

Où:

X_{AA} quantité d'eau dans la phase aqueuse (wt.%)

X_{AS} quantité d'eau dans la phase solvant (wt..%)

X_{CA} quantité de soluté dans la phase aqueuse (wt.%)

X_{CS} quantité de soluté dans la phase solvant (wt.%)

En 1992, Plackov et col [6] ont fait une comparaison entre les systèmes ternaire cyclohexane - eau ó méthanol, cyclohexane - eau ó éthanol, cyclohexane ó eau- 1-propanol. Ils présentent des données plus précises que celles publiées auparavant. En outre, ils ont utilisé des modèles semi-empiriques dans leurs résultats. Les modèles testés donnent des bons résultats pour les systèmes cyclohexane-eau-méthanol et cyclohexane-eau-éthanol.

Albert Arce et col en 1993[7] ont déterminé certaines propriétés physiques du système ternaire de l'eau + éthanol + acétate d'hexyle pour différentes températures, il ont analysé la sensibilité des équations de corrélation servant à réduire les données d'équilibre, et la validité des paramètres obtenus à partir des données du système de représentation ternaire des systèmes binaires a également été évaluée. Comme on peut le voir, en **Figures I.3-5** l'effet de température dans les courbes de solubilité et tie-lines, ils ont conclu que NRTL donne une meilleure prédiction que UNIQUAC, mais les deux modèles prédisent correctement les résultats expérimentaux comme on peut le constater sur les **Figures I.3-5**.

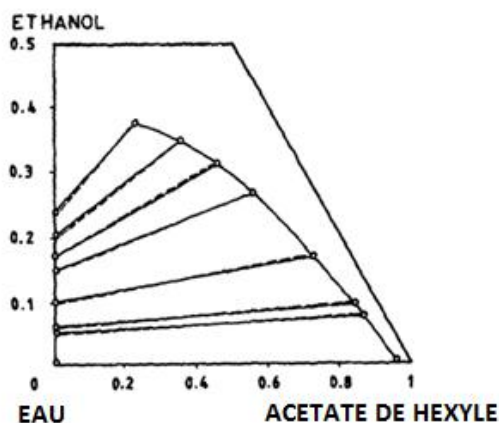


Figure I.3 : Diagramme d'équilibre du système (l'eau + éthanol + acétate d'hexyle): ô expérimental; --- NRTL ($\alpha = 0.2$), à 25 ° C [7].

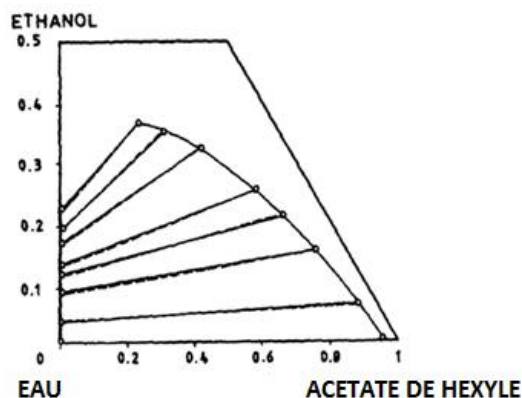


Figure I.4 : Diagramme d'équilibre du système (l'eau + éthanol + acétate d'hexyle): δ expérimental; --- NRTL ($\alpha = 0.2$), à 35 ° C [7].

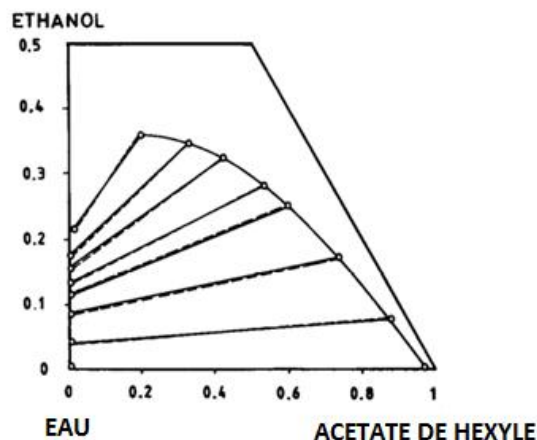


Figure I.5 : Diagramme d'équilibre du système (l'eau + éthanol + acétate d'hexyle): δ expérimental; --- NRTL ($\alpha = 0.2$), à 45 ° C [7].

Deux ans plus tard, Albert Arce et col [8] ont fait l'optimisation des paramètres structuraux de UNIQUAC pour les mélanges individuels : appliqué à de nouvelles données expérimentales d'équilibre liquide-liquide pour les solutions aqueuses de méthanol et de l'éthanol avec de l'acétate d'iso-amyle. Ils ont été conclus pour la corrélation des données d'équilibre liquide-liquide via l'équation de UNIQUAC, qu'il est avantageux de traiter les composants du mélange, par les surfaces actives et les volumes

de leurs molécules qui dépendent de leur environnement et des autres composants du mélange.

En 1995 Isamu Nagata [9] dans son article « Liquide + liquide pour équilibres (aniline + acétonitrile + cyclohexane) et (aniline + acétonitrile + cyclohexane + le méthanol ou l'éthanol) à la température 298,15 K », a comparé les données expérimentales, avec deux modèles thermodynamiques UNIQUAC et Wilson.

Trevor M. Letcher et col en 1996 [10] ont utilisés différents alcools avec butanol et l'eau à la température de 298,15 K. Les modèles NRTL et UNIQUAC ont été utilisés pour corrélés les résultats expérimentaux et calculer les compositions de phase des systèmes ternaires. La valeur de RMSD était de 0,003 pour le modèle NRTL et 0,089 pour le modèle UNIQUAC.

García-Flores, B. E et col [11] ont déterminé expérimentalement l'équilibre liquide-liquide du système ternaire + isooctane hydrocarbure aromatique (o-xylène + m-xylène + l'éthylbenzène) + méthanol, à 298,15 K, ils ont indiqué que les courbes de miscibilité ont une phase de type I qui présentent une miscibilité partielle relativement faible, comme ils ont précisé que cette l'observation peut être important dans la reformulation d'essence avec du méthanol, dont aucune séparation de phase ne se peut produit avec la teneur en hydrocarbure aromatique en comparaison avec l'essences classiques. Aussi, ils ont observé que, la présence d'eau produit un grand effet sur les diagrammes de phase, la gamme de miscibilité partielle devient de plus faible en présence d'eau. La **Figure I.6** représente l'effet de température sur la gamme de miscibilité

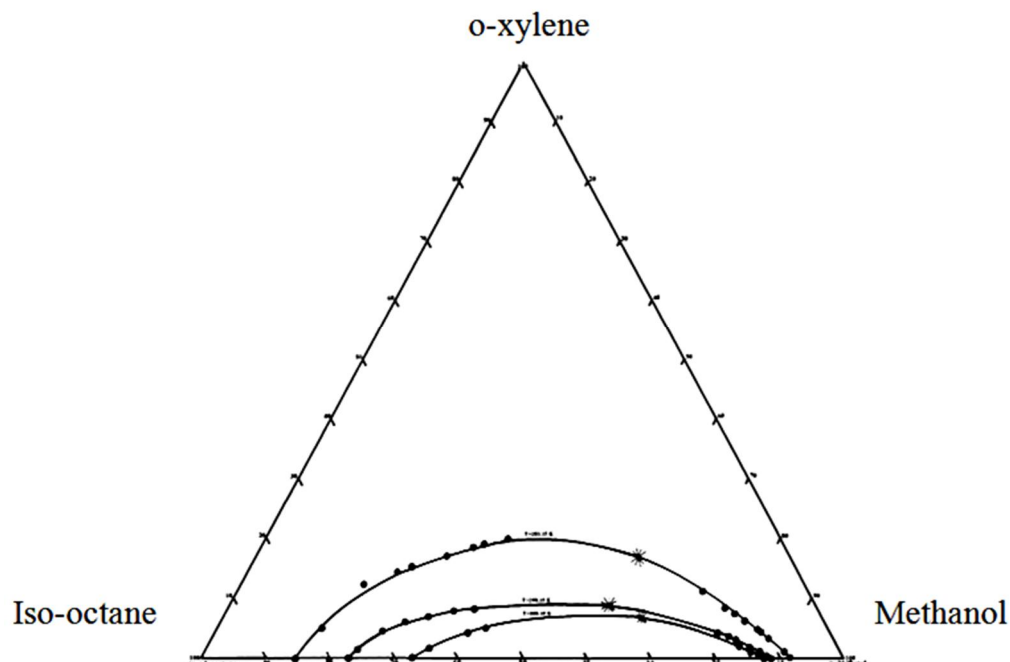


Figure I.6 : L'équilibre liquide-liquide du système iso-octane + o-xylène + méthanol, à 283,15, 298,15 et 308.15K. Points : résultats expérimentaux; lignes : résultats de corrélation [11].

En 2003 Ghanadzadeh. H et col dans leur étude : « Les équilibres liquide-liquide de (l'eau + éthanol + 2-éthyl-1-hexanol) à $T = (298,2, 303,2, 308,2 \text{ et } 313,2) \text{ K}$ » [12] ont utilisé un modèle thermodynamique pour prédire leurs données expérimentales. Le résultat de la valeur de RMSD entre les données observées et calculées était de 1,70%, aussi la solubilité de l'eau dans la 2-éthyl-1-hexanol avec l'augmentation des quantités d'éthanol ajouté à (eau + 2-éthyl-hexanol) a été présentée. La **Figure I.7** montre que la solubilité de l'eau dans 2-éthyl-1-hexanol augmente avec des quantités d'éthanol ajoutées à (eau + 2-éthyl-hexanol). La température dans la gamme de l'étude a seulement un petit effet sur la solubilité de l'eau dans la 2-éthyl-1-hexanol.

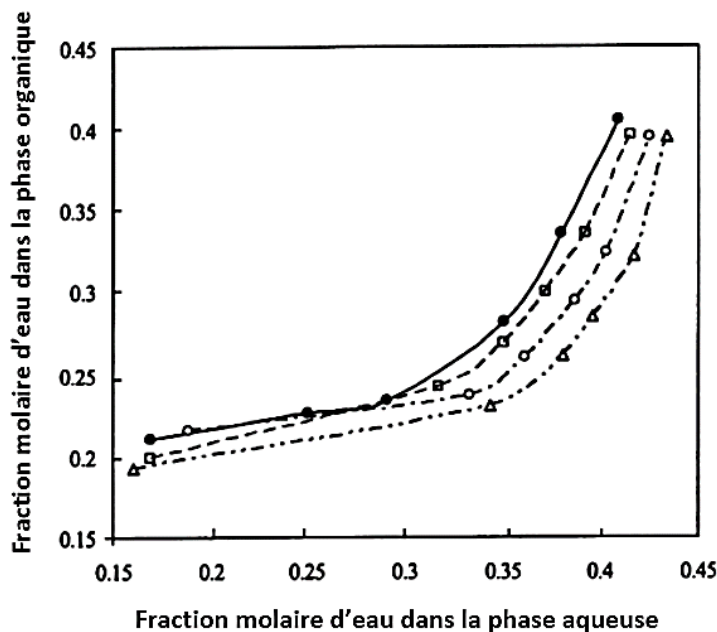


Figure I.7 : L'effets de l'addition de l'éthanol sur la solubilité de l'eau dans la 2-éthyl-1-hexanol à des températures différentes (-●-) 298.15 K, (-□-) 303.15 K, (-○-) 308.15 K, (-△-) 3013.15 K [12].

En 2004 Hiroyuki Matsuda et col[13] ont aussi étudié données d'équilibre liquide-liquide pour l'alcool binaire + (C₁₀-C₁₆) n-alcane systèmes: le méthanol+ décane, l'éthanol+ tétradécane, et l'éthanol + l'hexadécane, et ils ont utilisé une méthode commune qui est la méthode de point de trouble pour déterminer les courbes de solubilité de leurs systèmes alcooliques.

En 2005 Çehreli, Süheyla et coll [14] ont déterminé expérimentalement des équilibres liquide-liquide de (eau + acide propanoïque + cyclohexanone) à plusieurs températures. Ils ont utilisé également une méthode de point de trouble pour obtenir des données de leurs systèmes à l'équilibre. Le résultat de leurs recherches montre que l'effet des changements de température sur la forme et la taille de l'écart d'immiscibilité était insignifiant sur la gamme étudiée (voir la **Figure I.8**). Les données expérimentales de ce travail ont été analysées et prédites en utilisant la méthode de UNIFAC. La valeur du RMSD entre la masse mesurée et calculée était de 0,08%.

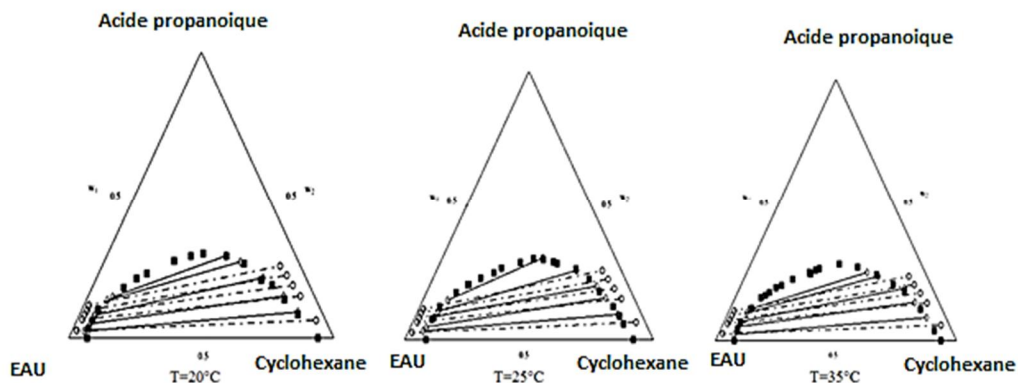


Figure I.8 : Les courbes de miscibilité pour system ternaire : Eau + acide propanoïque + cyclohexanone: ■ courbes de solubilité; ◇ conodales; ○ UNIFAC [14].

Mohsen-Nia, M. et coll [15] ont réalisé des données d'équilibre (Liquide-liquide) avec des mélanges ternaires (solvant alcoolique (1) + hydrocarbure aromatique (2) + alcane (3)) qui ont été présentés à des températures différentes. Les modèles NRTL et UNIQUAC ont été utilisés pour corréler les résultats expérimentaux et pour calculer les compositions de phase des mélanges étudiés. La sélectivité et le coefficient de distribution des solvants utilisés ont été comparés dans des mélanges ternaires étudiés. **Les Figures 9-10** présentent l'effet de la température sur la sélectivité des deux systèmes ternaires en utilisant des alcools.

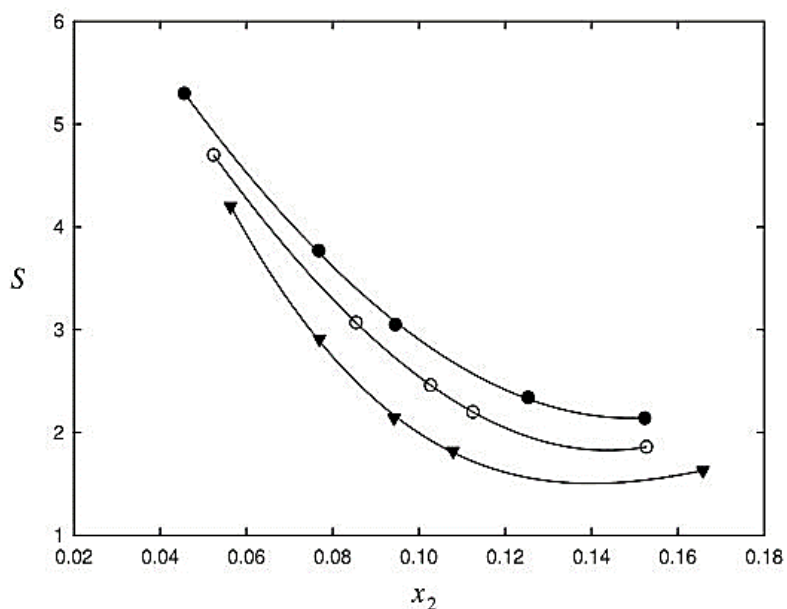


Figure I.9 : Données de sélectivité pour le système expérimental (méthanol + toluène + dodécane) à la température : ● 298.15 K, ○ 303.15 K, ► 313.15 K [15].

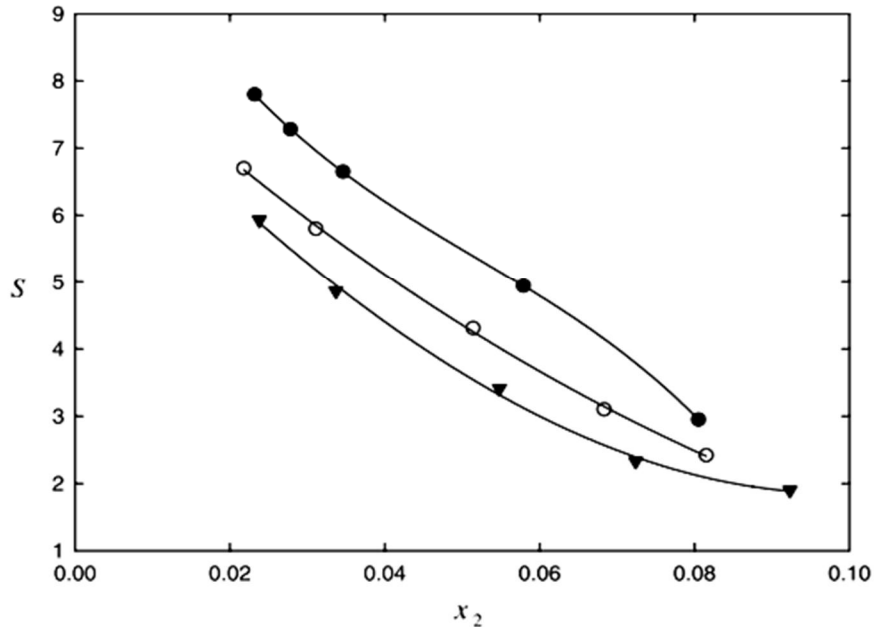


Figure I.10 : Données de sélectivité pour le système expérimental (éthanol + toluène + dodécane) dans les températures : ● 298.15 K; ○, 303.15 K, ► 313.15 K [15].

Pour confirmer la fiabilité des données expérimentales, nous pouvons utiliser les corrélations les plus connues qui sont Othmer-Tobias et Hand, que beaucoup d'auteurs utilisent. Citons comme exemple le travail de recherche de Özmen, Dilek en 2008 [16] intitulé « la détermination et de la corrélation des équilibres liquide-liquide pour l'eau + acide carboxylique + maléate de diméthyle) systèmes ternaires à $T = 298.2\text{K}$ », et on peut voir la fiabilité de son résultat dans la **Figure I.11**.

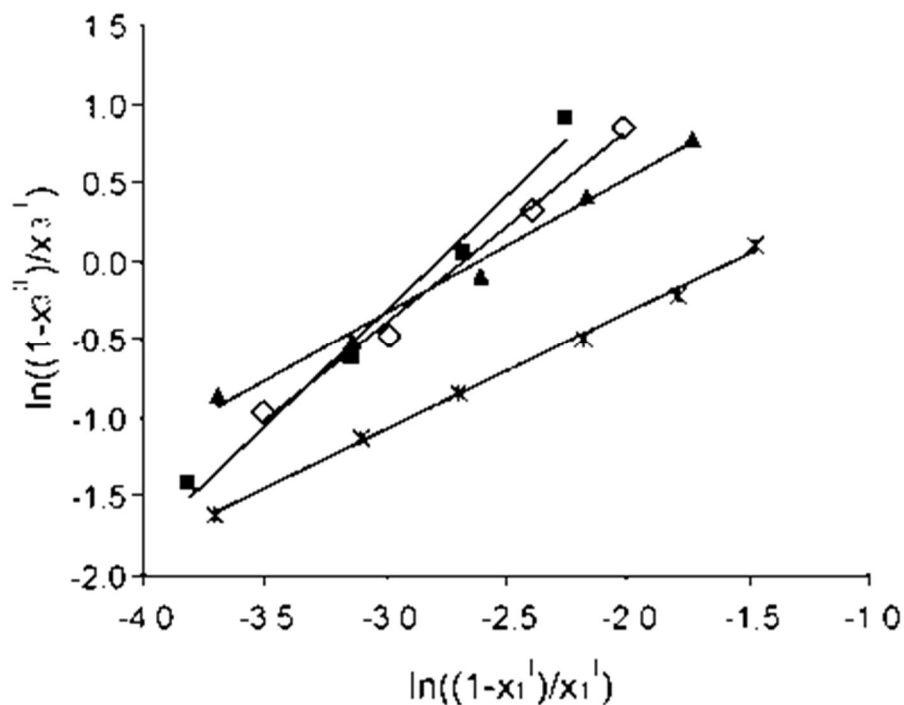


Figure I.11 : Corrélation Othmer-Tobias de système (eau + acide carboxylique + maléate de diméthyle) à $T=298.2$ K: \diamond l'acide formique, \blacksquare l'acide acétique, \blacktriangle l'acide propanoïque, $*$ l'acide butyrique [16].

Ghanadzadeh, H. et col en 2010 [17], ont utilisé les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand dans leur article dont les résultats sont présentés dans la **Figure I.12** pour la corrélation de Hand. Ses résultats expérimentaux montrent la supériorité de cyclohexane en tant que solvant préféré pour l'extraction de l'acide propanoïque à partir de ses solutions aqueuses.

La région de non-miscibilité a été trouvée plus grande lorsque le cyclohexane est utilisé comme solvant organique.

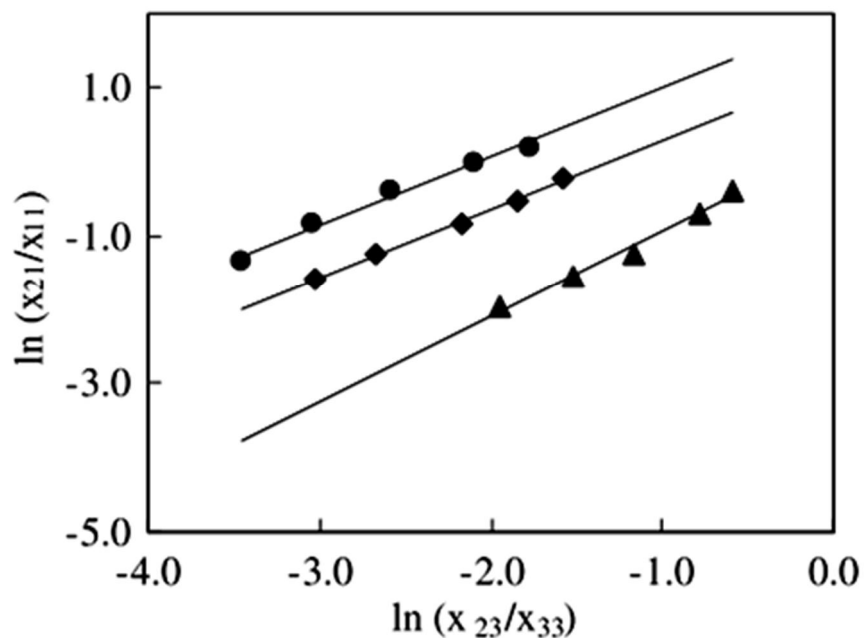


Figure I.12 : Corrélation de Hand de système (eau + l'acide propanoïque + hydrocarbure) à T=303.2 K: ▲ cyclohexane, ● toluène, ◆ methylcyclohexane [17]

En 2011, Merzougui A. et col [18] dans leurs article intitulé « Les équilibres liquide-liquide de système ternaire {n-heptane + toluène + aniline}: Les données expérimentales et corrélation » . Les auteurs ont été utilisé les modèles de coefficients d'activité NRTL et UNIQUAC pour la prédiction de l'équilibre liquide-liquide de ce système, des nouveaux paramètres d'interaction paramètres pour ces modèles ont été déterminées. Plusieurs méthodes d'optimisation tels que l'algorithme Nelder-Mead (NMA) et algorithme génétique (GA) ont évolué comme des stratégies alternatifs et fiables pour résoudre des problèmes d'optimisation mondiaux, y compris l'estimation des paramètres des modèles thermodynamiques. Leur étude basée sur la performance de l'AG, l'algorithme Nelder-Mead (NMA) et différents outils tels que ASPEN PLUS, HYSYS et CHEMCAD ont été testés et comparés pour la modélisation de LLE utilisant des données expérimentales pour les systèmes ternaires, et ils ont conclu que l'algorithme génétique peut être appliqué pour prédire les paramètres d'interactions binaires pour d'autres systèmes liquide-liquide ainsi que des systèmes liquide-vapeur.

En 2012, Laiadi. D et col [19], ont étudiés la méthode homotopie pour prédire les équilibres liquide-liquide pour les mélanges ternaires de (eau + acide carboxylique + solvant organique). Leurs recherche a montré les paramètres d'interaction pour les modèles UNIQUAC et NRTL qui ont été récupérées à partir des résultats expérimentaux obtenus au moyen d'une combinaison de la méthode d'homotopie et les algorithmes génétiques. Ils ont montré une méthode de l'indice de réfraction en fonction des compositions des trois mélanges ternaires. A partir des données expérimentales, deux courbes d'étalonnage de la composition de l'indice de réfraction ont été construits pour l'acide acétique et dichlorométhane-eau. Une fois que les courbes d'étalonnage sont réalisées, cette technique permet de déterminer les compositions des mélanges, correspondant à l'extrémité des lignes de liaison, dont les indices de réfraction sont mesurés précédemment. Afin d'éclaircir nous avons pris un exemple de leur article, présenté dans les **Figure I.13-14**.

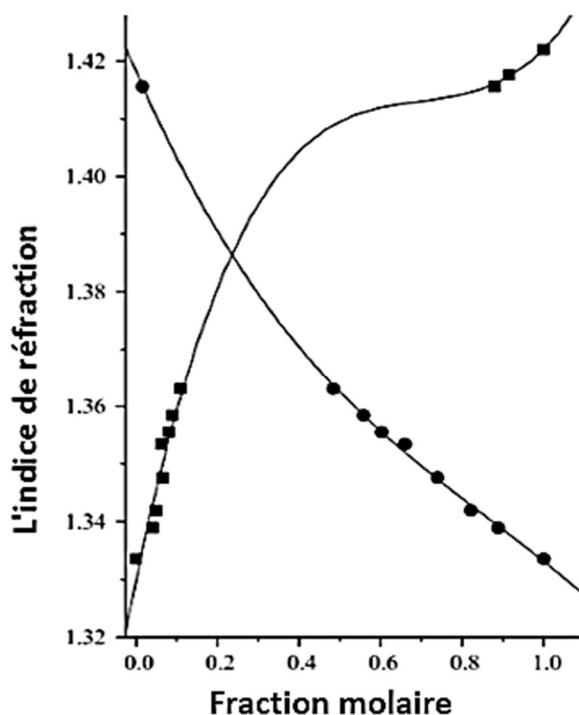


Figure I.13 : Les indices de réfraction pour le système eau acétique acide-dichlorométhane. ● -eau; ■ -Dichlorométhane. Les lignes en trait plein représentent les courbes d'étalonnage [19].

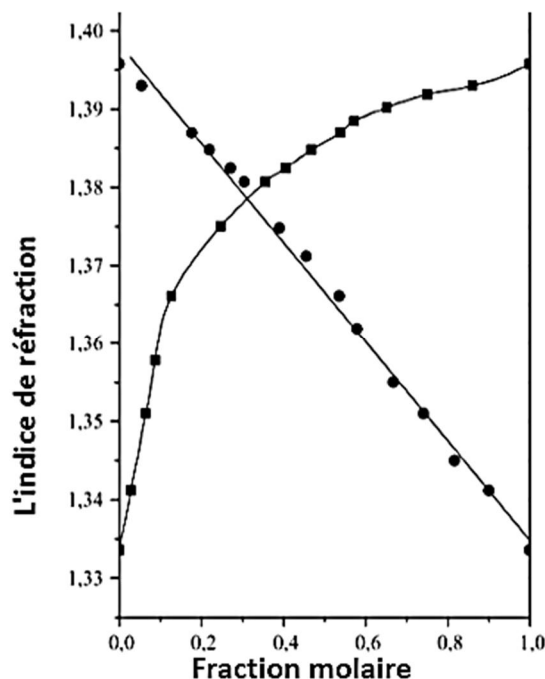


Figure I.14 : Les indices de réfraction pour le système eau acétique acide- MIBK. ● -eau; ■ - MIBK. Les lignes en trait plein représentent les courbes d'étalonnage [19].

En 2014, Doshman ziari, S. et coll [20], dans leurs articles « les équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaires contenant de l'eau, l'acide phosphorique, le dichlorométhane et le 1,2-dichloroéthane ». Ont étudié les données d'équilibres liquide-liquide pour l'extraction de l'acide phosphorique à partir de l'eau par des solvants mixtes (dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane) à différents rapports à $T = 298,15$ K et à la pression ambiante. Le modèle thermodynamique NRTL prédit les compositions des mélanges quaternaires. Le procédé d'équilibre montre que la composition (25% de dichlorométhane, 75% de 1,2-dichloroéthane) du solvant mixte a un facteur de séparation plus élevé que les autres rapports du solvant à la température étudiée. On

présente dans la **Figure I.15** un exemple de leurs courbes de miscibilité quaternaire avec différents mixtes solvants.

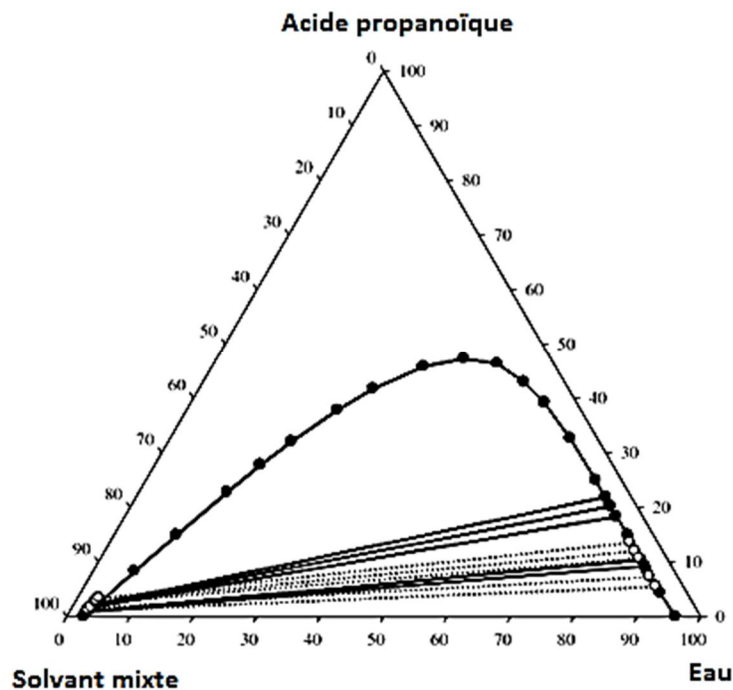


Figure I.15 : Corrélation des données expérimentales pour (eau + acide phosphorique + (25 %DCM + 75 % DCE) température $T = 298,15 \text{ K}$: ● point expérimental ; ○ points calculés [20].

I.3 Références citées dans le chapitre I

- [1] WAUQUIER, J.P., Raffinage Du Pétrole . Procédés De Séparation. 2008, France: Editions Technip.
- [2] Chapeaux, A., L.D. Simoni, T.S. Ronan, M.A. Stadtherr, And J.F. Brennecke. Green Chemistry. 10(2008) 1301.
- [3] De Santis, R., L. Marrelli, And P.N. Muscetta. The Chemical Engineering Journal. 11(1976) 207-214.
- [4] Ashcroft, S.J., A.D. Clayton, And R.B. Shearn. Journal Of Chemical & Engineering Data. 27(1982) 148-151.
- [5] Rajendran, M. And D. Srinivasan. Fluid Phase Equilibria. 44(1988) 53-75.
- [6] Plakov, D. And I. Tern. Fluid Phase Equilibria. 71(1992) 189-209.
- [7] Arce, A., M.J. Earle, S.P. Katdare, H. Rodriguez, And K.R. Seddon. Phys Chem Chem Phys. 10(2008) 2538-42.
- [8] Arce, A., A. Blanco, J. Martínez-Ageitos, And I. Vidal. Fluid Phase Equilibria. 93(1994) 285-295.
- [9] Nagata, I. The Journal Of Chemical Thermodynamics. 27(1995) 63-68.
- [10] Letcher, T.M., G.G. Redhi, S.E. Radloff, And U. Doma ska. Journal Of Chemical & Engineering Data. 41(1996) 707-712.
- [11] Garcia-Flores, B.E., G. Galicia-Aguilar, R. Eustaquio-Rincón, And A. Trejo. Fluid Phase Equilibria. 185(2001) 275-293.
- [12] Ghanadzadeh, H. And A. Ghanadzadeh. The Journal Of Chemical Thermodynamics. 35(2003) 1393-1401.
- [13] Matsuda, H. And K. Ochi. Fluid Phase Equilibria. 224(2004) 31-37.
- [14] Çehreli, S., B. Tatlı, And P. Bagman. The Journal Of Chemical Thermodynamics. 37(2005) 1288-1293.
- [15] Mohsen-Nia, M., H. Modarress, And F. Doulabi. The Journal Of Chemical Thermodynamics. 38(2006) 158-164.
- [16] Özmen, D. Fluid Phase Equilibria. 269(2008) 12-18.
- [17] Ghanadzadeh, H., A. Ghanadzadeh Gilani, K. Bahrpaima, And R. Sariri. The Journal Of Chemical Thermodynamics. 42(2010) 267-273.

- [18] Merzougui, A., A. Hasseine, And D. Laiadi. Fluid Phase Equilibria. 308(2011) 142-146.
- [19] Laiadi, D., A. Hasseine, And A. Merzougui. Fluid Phase Equilibria. 313(2012) 114-120.
- [20] Doshman Ziari, S., K. Bahrpaima, And Z. Sharafi. The Journal Of Chemical Thermodynamics. 68(2014) 327-331.

Etude expérimentale et modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires.

CHAPITRE II

Etude Théorique

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE

II.1 Introduction

Le chapitre précédent a présenté la recherche bibliographique dans le cadre de cette thèse et notamment les montages expérimentaux. L'objet de ce chapitre, en première lieu c'est l'étude théorique concernant les produits chimiques utilisés pour les différentes expériences réalisées dans cette étude en commençant par les définitions et les différents types de solvants, et en second lieu la présentation des propriétés physico-chimiques pour l'éthanol, dichlorométhane, diéthyle éther, et chloroforme. Enfin, des recommandations techniques et médicales de ces produits seront présentées.

II.2 Définition Des Solvants

Les caractéristiques chimiques des solvants expliquent l'étendue de leur utilisation dans de nombreux secteurs d'activité. Généralement liquides et volatils à température ambiante, ils possèdent la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres produits, sans altérer ou modifier chimiquement la substance dissoute. Les solvants ont de nombreuses applications tant domestiques que professionnelles : peintures, vernis, colles, pesticides ou encore parfums et médicaments [1, 2]. À ce titre, ils constituent des substances difficilement remplaçables dans des secteurs extrêmement variés.

Les familles principales de solvants organiques utilisés dans l'industrie [3, 1, 2] sont :

☒ Les solvants oxygénés

- Les alcools (méthanol, éthanol).
- Les cétones (acétone, méthyléthylcétone).
- Les éthers de glycol (séries éthylénique et propylénique).
- Les éthers (éther éthylique).
- Les esters (acétates, agro-solvants).

- ✎ **Les solvants hydrocarbonés**
 - Les hydrocarbures aromatiques (benzène, xylène, toluène)
 - Les solvants pétroliers (hors aromatiques : essences spéciales, White-spirit)
- ✎ **Les solvants halogénés**
 - Les hydrocarbures halogénés (perchloroéthylène, dichlorométhane)
- ✎ **Autres solvants**
 - Les solvants particuliers (amines, amides, terpènes)

II.3 Utilisation Des Solvants

Il existe quelques milliers de solvants, dont une centaine fréquemment utilisés par exemple dichlorométhane et chloroforme. Les solvants peuvent être utilisés pour les fins suivantes [3] :

- ✎ **Dégraissage/nettoyage/décapage** : industrie du nettoyage (teinturerie, nettoyage des sols, des métaux), industrie des plastiques, industrie métallurgique (traitement de surface, dégraissage des métaux).
- ✎ **Extraction/séparation/purification** : industrie chimique, agro-alimentaire, pharmaceutique ou parfumerie.
- ✎ **Application de produits sous forme liquide** : imprimerie (encres), bâtiment (peintures, colles).
- ✎ **Modification de texture d'un produit** : industrie chimique, peintures.

Ainsi, de l'industrie du bâtiment aux métiers du livre en passant par l'agriculture, de nombreux secteurs d'activités consomment ces substances et certains métiers comme ceux des peintres, coiffeurs, imprimeurs, cordonniers, mécaniciens sont particulièrement exposés aux risques liés à l'utilisation de ces solvants [3, 4].

L'industrie utilise 324000 tonnes de ces solvants dont 150000 tonnes sont exploitées dans l'industrie de peinture et de revêtement représentant ainsi un taux de (44%) (Voir **Figure II.1** [3, 1, 4]).

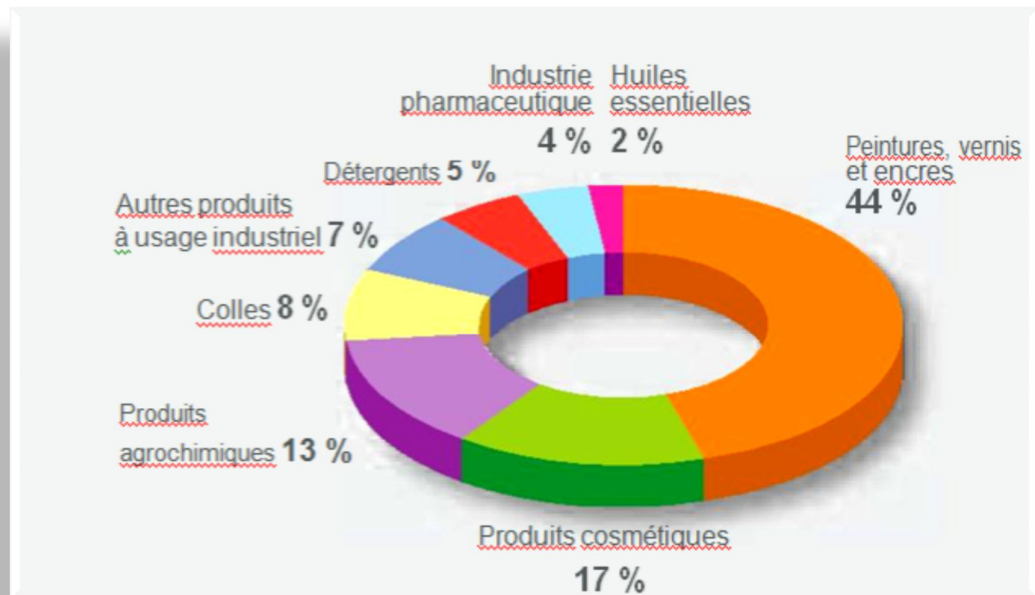


Figure II.1 : Exemple d'utilisation des solvants dans l'industrie [3].

II.4 Les Risques Liés A Utilisation Des Solvants :

Malgré des caractéristiques très variables d'un solvant à un autre en termes de toxicité, d'inflammabilité et d'écotoxicité, il faut savoir qu'aucun d'entre eux n'est inoffensif. Trois types de risques existent [3, 4]:

II.4.1 Risques pour la santé :

Compte tenu de leur affinité pour les organes riches en graisse (système nerveux, foie, reins) et de leur volatilité, les solvants pénètrent très facilement dans l'organisme par voies cutanée et respiratoire mais également digestive suite à une absorption accidentelle. L'intoxication, aiguë ou chronique selon la durée et l'intensité d'exposition, peut aller de la simple allergie au cancer. Les affections communes à l'ensemble de ces substances sont les effets ébrieux et narcotiques, les irritations [3]

II.4.2 Risques d'incendie/explosion :

À l'exception des hydrocarbures halogénés, tous les solvants sont inflammables à des degrés différents. Leurs vapeurs peuvent former avec l'air des mélanges susceptibles d'exploser en présence d'une flamme, d'une étincelle ou d'une source de chaleur [3].

II.4.3 Risques pour l'environnement :

L'utilisation, l'élimination et les déversements accidentels de solvants participent à la pollution de l'atmosphère, du sol et de l'eau. Par leur volatilité, ils se retrouvent principalement dans l'atmosphère et contribuent à des phénomènes tels que la dégradation de la qualité de l'air respiré, l'effet de serre ou la destruction de la couche d'ozone [3].

II.4.4 Protection Contre Le Risque Des Solvants:

La démarche de prévention pour les solvants est identique à toute démarche de prévention des risques. La première étape est l'identification des dangers (consultation de l'étiquetage et des fiches de données de sécurité des produits), l'analyse des risques liés à leur utilisation, leur stockage et leur manipulation [3, 4].

La maîtrise des risques identifiés passe ensuite par le remplacement par un solvant ou un procédé moins dangereux, et ceci est l'un des exemples [3]:

- ✎ On préférera un procédé de nettoyage associant des ultrasons à un nettoyage au solvant.
- ✎ On remplace le n-hexane (autrefois utilisé dans certaines colles de chaussures) par du cyclohexane ou du n-heptane.
- ✎ Dans les peintures de carrosserie, les éthers de glycol de la série P remplacent ceux de la série E [1, 4].

II.5 Ethanol

L'éthanol, ou alcool éthylique (ou plus simplement alcool), est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives, sous la forme de boisson alcoolisée dont la consommation comporte des risques pour la santé. L'éthanol est aussi utilisé dans les thermomètres, comme solvant et comme carburant [1, 5].

L'éthanol est un sous-produit du métabolisme des levures, est donc présent dans l'habitat de ces organismes. On peut aussi retrouver fréquemment de l'éthanol dans les fruits murs, et dans de nombreuses plantes du fait de l'anaérobiose [6]. L'éthanol a aussi été détecté

dans l'espace, recouvrant sous forme solide des grains de poussière dans les nuages interstellaires [5].

II.5.1 Propriétés Physiques

L'éthanol est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable, décelable dès 84 ppm (Voir **Tableau II.1**). L'éthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction du liquide: 1 volume d'éthanol + 1 volume d'eau donnent 1,92 volume de mélange par contre il y a expansion du liquide lorsque l'éthanol est mélangé à de l'essence [4, 5, 7].

L'éthanol est également miscible à la plupart des solvants ordinaires. C'est un bon solvant des graisses et il dissout de nombreuses matières plastiques [8, 9, 5, 10].

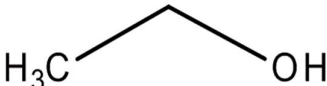
| | |
|--|--|
| Numéro CAS | 64-17-5 |
| Masse molaire | 46,07 g/mol |
| Point d'ébullition | 78-78,5 °C |
| Densité | 0.790 - 0.793 g/cm ³ (20 °C) |
| Température d'inflammation | 425 °C |
| Point de fusion | -114.5 °C |
| Pression de vapeur | 59 hPa (20 °C) |
| Image de la formule structurale |  |

Tableau II.1 : Les principales caractéristiques physico-chimiques d'éthanol [8].

Le titre d'un mélange eau/éthanol est le rapport entre le volume d'alcool absolu contenu dans ce mélange et le volume de celui-ci à 15 °C; il est exprimé en % en volume. L'éthanol peut être commercialisé sous forme anhydre (éthanol à 100 % en volume appelé aussi alcool absolu) ou à différentes concentrations dans l'eau, principalement à 95 % et, pour des usages antiseptiques, à 70 % [5, 11].

Pour les autres usages qu'alimentaires, des dénaturants sont ajoutés. L'éthanol dénaturé, que l'on trouve également dans le commerce sous le nom d'alcool à brûler, est de l'éthanol dans lequel on a dissous divers produits pour le rendre impropre à la consommation [5].

L'alcool dénaturé selon le procédé général, doit contenir 3,5 % de méthylène-Régie (mélange complexe qui donne un goût et une odeur désagréables, obtenu par carbonisation du bois et contenant environ 65 % de méthanol, des cétones et des impuretés pyrogénées) et 1 % de 2-propanol. Des procédés spéciaux de dénaturation peuvent être autorisés pour des usages particuliers [11, 7].

II.5.2 Propriétés Chimiques

Dans les conditions normales, l'éthanol est un produit stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, déshydrogénation, déshydratation et estérification). Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants: acide nitrique, acide perchlorique, perchlorates, peroxydes, permanganates, trioxyde de chrome [9, 5]

La réaction avec les métaux alcalins conduit à la formation d'éthylate et à un dégagement d'hydrogène; elle peut être brutale sauf si elle est réalisée en l'absence d'air pour éviter la formation de mélanges explosifs air-hydrogène. Le magnésium et l'aluminium peuvent également former des éthylates, la plupart des autres métaux usuels étant insensibles à l'éthanol [5, 12].

II.5.3 Utilisations

Pour ses propriétés physico-chimiques, l'éthanol se retrouve dans plusieurs applications [5] :

- Solvant utilisé dans l'industrie des peintures, vernis, encres, matières plastiques, adhésifs, explosifs, parfums, cosmétiques, l'industrie pharmaceutique
- Matière première pour la production de nombreux composés: acide acétique, acrylate d'éthyle, acétate d'éthyle, éthers de glycol, éthylamine, éthylène, éthers-oxydes notamment l'ETBE (éther éthyle tertiobutyle)
- constituant de carburants: le « bioéthanol », éthanol obtenu à partir de matières premières végétales, peut être utilisé seul ou avec de l'essence; les mélanges essence-éthanol renferment 5 à 95 % de bioéthanol selon les pays. La réglementation

fixe à 5,75 % le taux d'incorporation de bioéthanol dans l'essence en 2008 pour atteindre 10 % en 2010;

- Désinfectant, biocide.
- Composant de boissons alcoolisées.

II.5.4 Toxicité Sur L'homme [5]

Il existe trois types de toxicité sur l'homme :

II.5.4.1 Toxicité Aiguë

Les manifestations observées en cas d'intoxication aiguë par ingestion sont bien connues: elles sont essentiellement neuropsychiques (excitation intellectuelle et psychique, puis ivresse caractérisée avec incoordination motrice de type cérébelleux, puis coma plus ou moins profond avec menace du pronostic vital par paralysie des centres respiratoires) et ont pu être reliées de façon assez précise au taux d'alcoolémie [2, 5]. Des altérations neuropsychiques sont observables pour des concentrations d'éthanol dans le sang de 0,2 g/l: diminution du temps de réaction, de la coordination motrice et trouble du jugement. Il est peu probable qu'une telle concentration sanguine puisse provenir de la seule exposition professionnelle par inhalation [9, 5, 10].

Il convient toutefois de signaler que l'alcool industriel présente des dangers particuliers dus notamment aux additifs de dénaturation, et surtout à sa concentration, les produits à plus de 70 % d'éthanol risquant d'entraîner des lésions gastriques sérieuses [5, 7].

En cas d'inhalation de vapeurs d'éthanol, les risques d'intoxication graves sont faibles car les effets anesthésiques se situent à un niveau de concentration où l'irritation provoquée est intolérable. Les essais réalisés sur volontaires ont permis de préciser les niveaux d'action suivants [9, 5]:

- ⊗ 1380 ppm: après 30 minutes d'exposition, céphalée suivie d'un léger engourdissement;
- ⊗ 3340 ppm pendant 100 minutes: sensation de chaud et froid, irritation nasale, céphalée, engourdissement;
- ⊗ 5000 ppm: irritation immédiate des yeux et des voies aériennes supérieures (toux) disparaissant en 5 à 10 minutes; odeur presque intolérable initialement mais acclimatation rapide; très vite, céphalée, tension intraoculaire, sensation de chaleur; après 1 heure, engourdissement marqué;

- ⊗ 9000 ppm: en plus des symptômes ci-dessus, fatigue et somnolence après 30 minutes;
- ⊗ 20000ppm: larmoiement permanent, toux irrépressible, suffocation; cette concentration n'est tolérable que pour de très courtes périodes.

II.5.4.2 Toxicité Chronique

Les effets chroniques de l'éthylisme par ingestion avec ses retentissements neuropsychiques (polynévrite, atrophie cérébelleuse, troubles de la mémoire), digestifs (stéatose et cirrhose hépatiques, gastrite chronique, pancréatite), cardio-vasculaires (myocardiopathie, hypertension artérielle) et hématologiques sont rappelés ici pour mémoire. En milieu industriel, cet éthylisme chronique doit retenir l'attention, d'une part, en raison des risques d'accidents liés aux troubles de vigilance et, d'autre part, en raison d'interactions possibles avec les effets toxiques d'autres produits chimiques (notamment synergie avec les effets hépatotoxiques des solvants chlorés, interaction avec les amides, oximes, et carbonates inhibiteurs d'aldéhyde-déshydrogénase) [9, 13, 5].

II.5.4.3 L'effets Cancérogènes

Le IARC (International Agency for Research on Cancer) a classé en 2007 « l'éthanol dans les boissons alcoolisées » dans le groupe 1 des agents cancérogènes pour l'homme. De nombreuses études prospectives, rétrospectives ou de corrélation indiquent que l'ingestion prolongée d'éthanol (boissons alcoolisées) accroît la fréquence de certains cancers. Ces études concernent la population générale, les sujets alcooliques et dans certains cas les employés de brasseries (production de boissons alcoolisées). Il n'existe pas de données épidémiologiques évaluant le rôle possible de l'inhalation de vapeurs d'éthanol dans la survenue de cancers [14, 5].

II.5.5 Recommandations liées aux risques d'éthanol [9]

Les recommandations techniques et médicales liées à l'utilisation d'éthanol sont introduites en ce qui suit [5] :

II.5.5 .1 Recommandations Techniques [5]

- ✓ stocker l'éthanol à l'air libre ou dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (flammes, étincelles, rayons solaires) et à l'écart des produits oxydants. Le sol de ces locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette

de rétention afin qu'en cas d'écoulement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.

- ✓ Mettre le matériel électrique en conformité avec la réglementation en vigueur.
- ✓ Interdire de fumer.
- ✓ Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.
- ✓ Conserver à l'abri de l'air dans des récipients soigneusement fermés et correctement étiquetés.
- ✓ Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

II.5.5 .2 Recommandations Médicales [5]

- ✓ À l'embauchage, rechercher plus particulièrement des signes d'atteinte neurologique (centrale ou périphérique), cutanée ou oculaire ou respiratoire chronique. Éviter d'exposer des sujets présentant une atteinte fonctionnelle hépatique sérieuse.
- ✓ Lors des visites ultérieures, pratiquer un examen clinique afin de mettre en évidence une éventuelle atteinte neurologique ainsi que des signes d'irritation oculaire, cutanée et respiratoire.
- ✓ En cas de projection cutanée, laver immédiatement à grande eau. Retirer les éléments souillés. Si des signes locaux ou généraux apparaissent, consulter un médecin.
- ✓ En cas de projection oculaire, laver immédiatement à l'eau pendant 15 minutes. Si des signes apparaissent, consulter un spécialiste.
- ✓ En cas d'inhalation de fortes concentrations, retirer le sujet de la zone contaminée. S'il est inconscient, le mettre en position latérale de sécurité. Dans tous les cas, le garder au repos et avertir un médecin.
- ✓ En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de le faire vomir, lui administrer du charbon médical actif et avertir un médecin. Une hospitalisation pourra être décidée pour une surveillance et un traitement symptomatique.

II.6 Diéthyle Ether

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

(85 - 96) ; il est faiblement soluble dans l'eau [9].

II.6.1 Propriétés Physiques

L'oxyde de diéthyle est un liquide incolore, de très faible viscosité, d'odeur pénétrante (sucrée et piquante), laissant une sensation de froid intense (par évaporation) sur la peau. Il est modérément soluble dans l'eau (6,9% en poids à 20 °C) mais miscible à la plupart des solvants organiques [15, 16]. Ses principales caractéristiques physiques sont représentées dans le **Tableau II.2**.

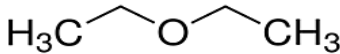
| | |
|--|--|
| Numéro CAS | 60-29-7 |
| Masse molaire | 74,12 g/mol |
| Point d'ébullition | 34,6 °C |
| Densité | 0,71 g/cm ³ |
| Température d'inflammation | 170 °C |
| Point de fusion | -116,3 °C |
| Pression de vapeur | 587 hPa (20 °C) |
| Image de la formule structurale |  |

Tableau II.2 : Les essentielles caractéristiques physiques d'éthyle éther [17].

II.6.2 Propriétés Chimiques

Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxyde de diéthyle est un produit stable. Toutefois, sous l'action de la lumière et au contact de l'oxygène de l'air, il s'oxyde lentement en donnant naissance à des peroxydes, composés instables. Des explosions violentes peuvent alors se produire par concentration (évaporation ou distillation de l'oxyde de diéthyle) ou sous l'effet de la chaleur, d'un choc ou d'une friction [16, 18].

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

0,0005 à 0,001 %.

Le produit réagit, souvent brutalement, avec les composés soufrés, halogénés, interhalogénés (BrF_3) et les oxydants forts: oxygène, air liquide, acides nitrique et sulfurique, perchlorates, ozone (qui donne naissance au peroxyde de diéthyle, susceptible d'exploser sous l'action de la chaleur) etc [16].

L'oxyde de diéthyle attaque les matières plastiques et le caoutchouc mais il ne corrode pas les métaux [16].

II.6.3 Utilisations

Pour ses propriétés physico-chimiques, diéthyle éther se retrouve dans plusieurs applications [16] :

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

II.6.4 Toxicité Sur L'homme

Il existe trois types de toxicité sur l'homme :

II.6.4.1 Toxicité Aiguë

L'oxyde de diéthyle a été largement utilisé comme anesthésique chez l'homme avec une assez grande sécurité. Les concentrations nécessaires pour produire une anesthésie sont comprises entre 10% et 15 % (150000 ppm)[16] .

En milieu professionnel, on décrit toutefois quelques cas d'intoxications mortelles par inhalation de concentrations élevées; dans un cas le sujet a présenté d'abord une phase de délire maniaque (agitation) puis une insuffisance rénale accompagnée de convulsions rapidement fatales [16, 18].

De façon beaucoup plus fréquente, on observe des cas de narcose sans conséquence. Les premiers signes d'intoxication comprennent une excitation ou une somnolence, des vomissements et une pâleur du visage. Ils s'accompagnent ensuite d'une réduction de la

fréquence cardiaque et de la température, d'une irrégularité respiratoire, de relaxation musculaire et d'une hyper-sialorrhée [16].

Les effets secondaires d'une intoxication par inhalation associent des vomissements, de la salivation, des céphalées accompagnés d'un état d'excitation ou de dépression et d'une irritation des voies respiratoires. Après des anesthésies, quelques rares cas réversibles d'atteintes rénales (néphrite) ou hépatiques (élévation des ALAT) ont été observés [16, 19].

L'oxyde de diéthyle est un irritant moyen des voies respiratoires, cet effet se manifeste à partir de 200 ppm. Des projections cutanées accidentelles, induisant un contact court, n'entraînent pas d'irritation locale notable [16, 19].

L'ingestion accidentelle provoque des signes similaires à ceux de l'alcool éthylique; leur apparition est plus rapide et leur durée plus brève. En cas d'absorption importante, des morts sont signalés [16, 7].

II.6.4.2 Toxicité Chronique

Au début du XX^e siècle, des intoxications chroniques sont décrites après des expositions répétées à des concentrations d'oxyde de diéthyle largement supérieures aux valeurs limites actuellement admises. Les signes les plus fréquents étaient une perte d'appétit, une fatigabilité, une ébriété, une excitation et des troubles psychiques [15, 16].

Dans quelques cas, une polynucléose et une hyper-albuminémie y sont associées. De façon plus habituelle, l'intoxication chronique induit peu d'effets, il s'agit essentiellement de troubles digestifs (nausées, vomissements), de céphalées et de polypnée [16].

Dans certains cas, une perte d'appétit et de poids est notée. L'oxyde de diéthyle provoque, chez certains sujets, une conduite toxicomaniaque par inhalation ou ingestion; cette toxicomanie peut conduire à un état confusionnel. Le contact cutané répété entraîne un assèchement de la peau qui peut prendre un aspect fissuré [16, 18].

II.6.4.3 Toxicité Cancérogène

En 1987, le IARC (International Agency for Research on Cancer) classe l'ensemble des anesthésiques volatils dans le groupe 3. Ces substances ne peuvent effectivement être précisément évaluées, du fait de l'absence d'études chez l'animal et de données pertinentes chez l'homme [14, 16].

II.6.5 Recommandations liées aux risques de diéthyle éther

Les recommandations techniques et médicales liées à l'utilisation de diéthyle éther sont introduites en ce qui suit :

II.6.5.1 Recommandations Techniques [14, 16]

- ✓ Stocker l'oxyde de diéthyle dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri des rayonnements solaires et de toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles) et à l'écart des produits oxydants, des bases et des acides forts.
- ✓ Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au-dehors.
- ✓ Interdire de fumer.
- ✓ Mettre le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur.
- ✓ Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- ✓ Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.
- ✓ Surveiller la concentration en inhibiteur ou vérifier l'absence de cristaux (ou gel) de peroxydes dans le liquide ou autour du système de fermeture du récipient.
- ✓ Ventiler les lieux de travail et aspirer les vapeurs à leur source d'émission.

II.6.5.2 Recommandations Médicales [16]

- ✓ Éviter d'affecter à des postes pouvant exposer à l'oxyde de diéthyle des sujets présentant des troubles cutanés ou neuropsychiques chroniques ainsi que des antécédents d'éthylisme.
- ✓ Lors des visites médicales, rechercher des signes cliniques en particulier digestifs et neurologiques traduisant une exposition anormalement élevée, examiner également l'état cutané des zones en contact potentiel avec le produit. Il n'y a pas d'examen complémentaire régulier à envisager.
- ✓ En cas de projections cutanées, laver immédiatement à l'eau, retirer les vêtements contaminés. Si des signes apparaissent, consulter un médecin.
- ✓ En cas de projections oculaires, laver immédiatement à l'eau pendant au moins 20 minutes, consulter ensuite un ophtalmologiste.

- ✓ En cas d'ingestion, ne pas faire vomir et ne pas faire boire.
- ✓ En cas d'inhalation, retirer le sujet de la zone polluée en prenant les précautions nécessaires pour éviter l'intoxication de sauveteurs.

Dans les deux derniers cas, si le sujet est inconscient, le placer en position latérale de sécurité et effectuer, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Prévenir un médecin et faire transférer rapidement en milieu hospitalier, par un moyen médicalisé de préférence.

II.7 Dichlorométhane

Le dichlorométhane ou chlorure de méthylène (dénommé R30 dans la liste des gaz fluorés et frigorigènes), est un composé chimique se présentant à température ambiante comme un liquide incolore et volatil émettant une odeur douceâtre relativement forte pouvant mettre certaines personnes mal à l'aise. Son odeur est perceptible dès 200-300 ppm (dès 25 ppm ou seulement vers 600 ppm selon d'autres sources). Il est surtout utilisé comme solvant de composés organiques [20].

II.7.1 Propriétés Physiques

Le dichlorométhane est un liquide incolore, très volatil, d'odeur étherée généralement détectable vers 200-300 ppm (dès 25 ppm ou seulement vers 600 ppm selon certaines sources). Il est peu soluble dans l'eau (13 à 20 g/l à 20 °C), mais miscible avec la plupart des solvants organiques. En outre, le dichlorométhane dissout de nombreux produits tels que graisses, huiles, résines, etc. Ses principales caractéristiques physiques sont représentées dans le **Tableau II.3** [13, 18].

| | |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| Numéro CAS | 75-09-2 |
| Masse molaire | 84.93 g/mol |
| Point d'ébullition | 40 °C |
| Densité | 1.33 g/cm ³ (20 °C) |
| Température d'inflammation | 605 °C |
| Point de fusion | -95 °C |
| Pression de vapeur | 475 hPa (20 °C) |

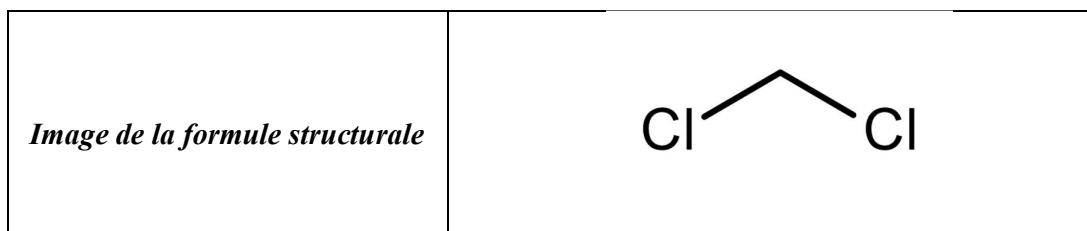


Tableau II.3 : Les essentielles caractéristiques physiques de dichlorométhane [21].

II.7.2 Propriétés Chimiques

Le dichlorométhane est généralement stabilisé par addition de petites quantités de produits divers (moins de 1 % de composés phénoliques, amines, amylène, cyclohexane, époxydes, etc.). Il existe des stabilisants spécifiques pour certaines utilisations du produit. Convenablement stabilisé, le dichlorométhane ne s'oxyde que très lentement à froid. La présence d'eau et la lumière accélèrent le processus de dégradation [13].

Il se décompose à chaud, au contact de surfaces chaudes ou de flammes avec formation de chlorure d'hydrogène, phosgène, monoxyde et dioxyde de carbone. La température initiale de décomposition thermique est de 120 °C dans l'air sec. Par contact prolongé avec l'eau, le dichlorométhane ne s'hydrolyse que lentement à froid avec formation d'acide chlorhydrique. À 180 °C, la réaction avec l'eau conduit à la formation d'acide formique, acide chlorhydrique, chlorométhane, méthanol et un peu de monoxyde de carbone [13, 18].

Il réagit violemment avec les poudres métalliques (telles que aluminium, magnésium), les métaux alcalins, les bases fortes et les oxydants puissants. À l'état sec, le dichlorométhane n'attaque pas les métaux usuels. Mais s'il n'est pas spécialement stabilisé à cet effet, le dichlorométhane réagit avec l'aluminium et autres métaux légers. Avec l'aluminium, la réaction peut être explosive dans certaines conditions, initiée par la présence d'autres solvants chlorés ou de solvants aromatiques, catalysée par le fer [18].

II.7.3 Toxicité Sur L'homme

Le dichlorométhane est absorbé par voies respiratoire, orale et cutanée. Une partie du produit ayant pénétré dans l'organisme est éliminée sous forme inchangée par le poumon. Le reste subit un métabolisme qui conduit à deux produits terminaux : l'oxyde de carbone

(oxydation en présence du cytochrome P450) et le dioxyde de carbone (voie du glutathion).

Lors d'expositions à dose élevée, le dichlorométhane peut provoquer une dépression du système nerveux central, une atteinte ischémique cardiaque et une augmentation de la carboxyhémoglobine ; en cas d'ingestion, des lésions du tube digestif ainsi qu'une atteinte hépatique et pancréatique peuvent être notées. Il est irritant pour la peau et les yeux. Lors d'expositions répétées, une irritation de la peau et des muqueuses peut être notée. Des troubles neurologiques sont possibles en cas de pics d'exposition répétés. Les études ne permettent pas de conclure quant à un effet cancérigène du dichlorométhane, seul, chez l'homme. Il n'est pas possible de conclure sur les effets toxiques sur la reproduction de la substance ; il faut cependant noter le caractère tératogène du monoxyde de carbone métabolite du dichlorométhane [13, 19].

II.7.3.1 Toxicité Aiguë

L'inhala-tion par des volontaires sains de concentrations de dichlorométhane comprises entre 200 et 750 ppm pendant 4 heures provoque une dépression du système nerveux central (fatigue, somnolence) accompagnée de céphalées et de nausées. Les performances à certains tests neurocomportementaux sont alors diminuées, en particulier ceux destinés à évaluer les fonctions visuelles et la coordination motrice. Ces effets régressent rapidement après l'arrêt de l'exposition [13].

L'inhala-tion de concentrations importantes (plusieurs centaines ou milliers de ppm) provoque des intoxications graves, parfois mortelles. Les sujets peuvent présenter un coma d'installation rapide. Des troubles du rythme cardiaque, un angor ou un infarctus du myocarde ont été décrits; ils peuvent être favorisés par l'hypoxie associée [15, 13].

Des complications hépatiques et rénales peuvent faire suite à ces accidents. Le dichlorométhane est considéré comme un irritant cutané modéré, toutefois s'il reste en contact avec la peau, il peut provoquer de sérieuses brûlures [13, 11].

II.7.3.2 Toxicité Chronique

Les études de morbidité réalisées sur des travailleurs exposés au dichlorométhane de façon chronique ont souvent concerné un nombre restreint de sujets et souvent avec des co-expositions. Il semble que lorsque les concentrations moyennes ne dépassent pas 100 ppm, il

n'est pas constaté de modification des fonctions neurocomportementales, respiratoires, cardiaques ou des paramètres biologiques (foie, rein) [22, 13].

Lorsque les concentrations moyennes d'exposition sont supérieures ou lorsqu'il existe des pics d'exposition, on peut constater une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires, ainsi que des modifications des fonctions neurologiques [23, 13].

Chez des volontaires sains et non-fumeurs, l'inhalation de dichlorométhane (50 à 200 ppm, 7,5 h/j, 5 jours de suite) provoque une élévation du carboxyle hémoglobine qui reste inférieure à 7 % [23, 13].

II.7.3.3 L'effets Cancérogènes

Les études épidémiologiques ne permettent pas de conclure au risque cancérogène du dichlorométhane chez l'homme. Certaines études indiquent des augmentations du nombre de cancers du pancréas, du foie ou d'autres sites, mais les salariés sont exposés à d'autres solvants. En 1999, le CIRC a classé le dichlorométhane dans le groupe 2B des agents peut-être cancérogènes pour l'homme [15, 13].

II.7.4 Recommandations liées aux risques de dichlorométhane

Les recommandations techniques et médicales liées à l'utilisation de dichlorométhane sont introduites en ce qui suit :

II.7.4.1 Recommandations Techniques

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le dichlorométhane. En outre [15, 22, 13]:

- ✓ Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- ✓ Entreposer dans les locaux de travail des quantités ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- ✓ Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- ✓ En raison des risques de décomposition thermique avec émission de produits toxiques et corrosifs, le dichlorométhane ne sera pas chauffé au-delà de 100 °C (température de

décomposition de 120 °C).

- ✓ Ne pas fumer, boire ou manger sur les lieux de travail.
- ✓ Contrôler fréquemment et régulièrement la présence de dichlorométhane dans
- ✓ Revoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.
- ✓ Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le dichlorométhane.
- ✓ En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit à l'aide d'un matériau inerte absorbant les liquides (sable, Kieselguhr, etc.), puis laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié.
- ✓ Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et convenablement étiquetés. Dans tous les cas, les déchets seront éliminés dans les conditions autorisées par la réglementation.

II.7.4.2 Recommandations Médicales [23, 13]

- ✓ À l'embauchage, éviter l'exposition des sujets présentant une dermatose chronique ou récidivante, de ceux atteints de lésions hépatiques ou rénales, ainsi que les éthyliques chroniques, les toxicomanes et les personnes présentant une affection neuropsychiatrique chronique.
- ✓ Malgré l'absence de données publiées chez l'homme en ce qui concerne la tératogénèse toxicité et les effets mineurs inconstamment retrouvés en expérimentation animale, l'exposition des femmes enceintes doit être, dans la mesure du possible, évitée en raison de la production métabolique d'oxyde de carbone.
- ✓ L'exposition répétée à la plupart des solvants pouvant être à l'origine de troubles neuropsychiques (mémoire, irritabilité, etc.), il en sera tenu compte au cours des visites systématiques.

II.8 Chloroforme

Le chloroforme ou trichlorométhane est un composé chimique organochloré de formule brute : CHCl_3 . Eugène Soubeiran (en France), Justus von Liebig (en Allemagne) et Samuel Guthrie (en Amérique) ont découvert en même temps le chloroforme, préparé pour la première fois en 1831. Fréquemment utilisé comme solvant, le chloroforme tend à être remplacé actuellement par le dichlorométhane, aux propriétés similaires mais moins toxique. Le chloroforme a été jadis utilisé comme anesthésique dans les blocs opératoires et comme

conservateur pour la viande [20].

II.8.1 Propriétés Physiques

Le trichlorométhane est un liquide incolore, volatil, d'odeur agréable et étheree détectable vers 85 ppm. Il est très peu soluble dans l'eau (0,8% en poids à 20 °C), par contre miscible avec la plupart des solvants organiques. En outre, le trichlorométhane dissout un grand nombre de substances telles que graisses, huiles, résines. Ses principales caractéristiques physiques sont données dans le **Tableau II.4** [24, 18]

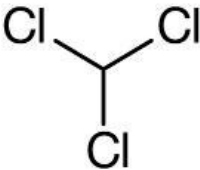
| | |
|--|--|
| Numéro CAS | 67-66-3 |
| Masse molaire | 119,38 g/mol |
| Point d'ébullition | 61 °C |
| Densité | 1,47 g/cm ³ |
| Température d'inflammation | 982 °C |
| Point de fusion | -63 °C |
| Pression de vapeur | 213 hPa (20 °C) |
| Image de la formule structurale |  |

Tableau II.4 : Les essentielles caractéristiques physiques de chloroforme [25].

II.8.2 Propriétés Chimiques

Convenablement stabilisé au moment de sa fabrication par l'addition d'antioxydants (généralement 0,6 à 1% d'éthanol), le trichlorométhane ne s'oxyde que très lentement à froid. Exposé de façon prolongée à l'air ou à la lumière, il se décompose en donnant notamment du chlorure d'hydrogène, du chlore et du dichlorure de carbonyle [26, 24].

À température élevée (290 °C pour le liquide et 450 °C pour les vapeurs), la pyrolyse du trichlorométhane conduit à la formation de divers produits toxiques parmi lesquels le tétrachloroéthylène, le chlorure d'hydrogène, le chlore, le dichlorure de carbonyle et le monoxyde de carbone. Il résiste bien à l'eau à température ordinaire mais il s'hydrolyse à

chaud en donnant notamment naissance à de l'acide formique et de l'acide chlorhydrique [24, 18].

La plupart des métaux usuels ne sont pas attaqués par le trichlorométhane mais la formation de produits acides en présence d'humidité et sous l'action de la chaleur peut entraîner une corrosion des surfaces métalliques. Le trichlorométhane peut réagir violemment avec l'aluminium, le magnésium, les métaux alcalins et alcalinoterreux, les bases fortes comme la soude et la potasse ainsi que les alcoolates alcalins. Il peut déclencher une réaction explosive avec l'acétone en présence d'une substance basique [26, 24, 18].

II.8.3 Utilisations

Permet les différentes utilisations de chloroforme en peut citer [24] :

- ✓ Fabrication d'hydrocarbures chlorofluorés.
- ✓ Extraction des huiles essentielles et des alcaloïdes.
- ✓ Extraction des antibiotiques, hormones, nicotine, quinine, vitamines dans l'industrie des produits pharmaceutiques.
- ✓ Solvant et agent de purification dans l'industrie des matières plastiques.

II.8.4 Toxicité Sur L'homme

Il existe deux types de toxicité sur l'homme :

II.8.4.1 Toxicité Aiguë

L'intoxication par ingestion ou par inhalation se traduit par un coma plus ou moins profond d'apparition rapide parfois associé à une dépression respiratoire et un collapsus cardiovasculaire [27, 24].

Des atteintes organiques (foie et reins) peuvent être observées dans les 24 heures qui suivent de telles intoxications. Par inhalation, une anesthésie est obtenue pour une concentration de 1 à 2% [24].

Le produit est légèrement irritant pour la peau. L'exposition aux vapeurs ou le contact avec le liquide peuvent provoquer des irritations oculaires importantes: conjonctivites, mais aussi parfois kératites pas toujours réversibles [26, 24].

II.8.4.2 Toxicité Chronique

La consommation anormale de produits contenant du trichlorométhane a entraîné une atteinte du système nerveux central (état psychotique) et périphérique (polynévrite) ainsi qu'une atteinte hépatique [26, 24].

L'exposition professionnelle peut se traduire par l'apparition de signes neurologiques (céphalées, vertiges, somnolence), irritatifs (peau et muqueuses) et parfois d'anomalies hépatorénales [28, 24].

II.8.5 Recommandations liées aux risques de chloroforme

Les recommandations techniques et médicales liées à l'utilisation de chloroforme sont introduites en ce qui suit :

II.8.5.1 Recommandations Techniques [24]

- ✓ Le trichlorométhane doit être stocké à l'abri de la lumière et de l'humidité, dans un endroit frais et bien ventilé, à l'écart des rayons du soleil et de toute source d'ignition ou de chaleur.
- ✓ Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.
- ✓ Les récipients seront hermétiquement fermés et convenablement étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- ✓ Le personnel sera instruit des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.
- ✓ En raison des risques de décomposition et d'émission de produits toxiques, on évitera toute surchauffe du solvant. De même, tout appareil susceptible de produire une flamme ou de porter à haute température une surface métallique (brûleurs, arcs électriques, fours, etc.) sera banni des locaux.
- ✓ Éviter le contact direct avec le trichlorométhane. Des gants (par exemple en polyalcool vinylique, caoutchouc nitrile ou polychloroprène), des lunettes de sécurité et des vêtements de protection seront mis à la disposition du personnel. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés fréquemment.

- ✓ Observer une hygiène corporelle très stricte: interdiction de boire, manger et fumer dans les ateliers, passage à la douche en fin de journée, séparation complète des vêtements de ville et de travail, nettoyage fréquent de ces derniers.
- ✓ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du trichlorométhane sans prendre les précautions d'usage [21].
- ✓ Les déchets imprégnés de solvant seront conservés dans des récipients métalliques clos et étanches.
- ✓ En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en l'aspirant avec un matériau absorbant. Si les quantités répandues sont importantes, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.
- ✓ L'élimination du trichlorométhane sera effectuée suivant les conditions autorisées par la réglementation soit dans l'entreprise, soit dans un centre spécialisé.

II.8.5.2 Recommandations Médicales [24]

- ✓ Éloigner des travaux faisant intervenir ce solvant les sujets atteints de déficience rénale, hépatique, pulmonaire ou d'athéromatose chronique ainsi que ceux présentant une dermatose chronique ou récidivante.
- ✓ Lors des examens périodiques, rechercher des signes d'intolérance clinique et vérifier régulièrement les fonctions hépatiques et rénales.
- ✓ Les femmes enceintes doivent être prévenues des effets éventuels de ce produit et si possible ne pas être exposées durant leur grossesse.
- ✓ En cas de contact cutané, laver immédiatement à grande eau pendant 15 minutes. Retirer les vêtements souillés. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.
- ✓ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 10 à 15 minutes. Consulter un ophtalmologiste s'il apparaît une douleur, une rougeur oculaire ou une gêne visuelle.
- ✓ En cas d'inhalation, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires.

- ✓ En cas d'ingestion, ne pas provoquer de vomissement mais faire absorber du charbon médical activé si le sujet est conscient.

- ✓ Dans les deux derniers cas, placer la victime en position latérale de sécurité si elle est inconsciente; en cas d'arrêt respiratoire, commencer la respiration assistée; même si l'état initial est satisfaisant, transférer en milieu hospitalier, par ambulance médicalisée, où pourront être entrepris une aspiration gastrique éventuelle, une surveillance de l'état de conscience, des fonctions cardio-vasculaires, pulmonaires et hépatorénales, ainsi qu'un traitement symptomatique en milieu de réanimation. si besoin.

II.9 Références citées dans le chapitre II

- [1] Fraser, K.J. And D.R. Macfarlane. Australian Journal Of Chemistry. 62(2009) 309.
- [2] Lauwerys, R.R., V. Haufroid, R. Lauwerys, P. Hoet, And D. Lison, Toxicologie Industrielle Et Intoxications Professionnelles. 2007: Elsevier Masson.
- [3] [Http://Www.Inrs.Fr/Media.Html?Refinrs=Ed%204252](http://Www.Inrs.Fr/Media.Html?Refinrs=Ed%204252). Dernier Accés: 17-08-2015.
- [4] Holding, A.J., M. Heikkila, I. Kilpelainen, And A.W. King. Chemsuschem. 7(2014) 1422-34.
- [5] N. Bonnard, M.F., D. Jargot, E. Pasquier, Les Services Techniques Et Médicaux De L'inrs (Ethanol). 2011, France.
- [6] Bacha, O., A. Hasseine, And M. Attarakih. Physics And Chemistry Of Liquids. (2015) 1-13.
- [7] Pohanish, R.P., Sittig's Handbook Of Toxic And Hazardous Chemicals And Carcinogens. 2011: Elsevier.
- [8] [Http://Www.Merckmillipore.Com/Intl/Fr/Product/](http://Www.Merckmillipore.Com/Intl/Fr/Product/). Dernier Accés: 02-09-2015.
- [9] Guy R. Colonna, P.E., Fire Protection Guide To Hazardous Materials. 13e Éd. NFPA (National Fire Protection Agency). 2010, Ithaca, New York
- [10] Voutsas, E.C., I.V. Yakoumis, And D.P. Tassios. Fluid Phase Equilibria. 1586 160(1999) 151-163.
- [11] O'neil, M.J. And R.S.O. Chemistry, The Merck Index: An Encyclopedia Of Chemicals, Drugs, And Biologicals. 2013, Usa: Royal Society Of Chemistry.
- [12] Pimentel, D. And T.W. Patzek. Natural Resources Research. 14(2005) 65-76.
- [13] N. Bonnard, M.-T.B., M. Falcy, D. Jargot, F. Marc, S. Miraval, F. Pillière, S. Robert, O. Schneider (Dichlorométhane). 2014: France.
- [14] http://www.officiel-prevention.com/protections-collectives-organisation-ergonomie/risque-chimique/detail_dossier_chsct.php?rub=38&ssrub=69&dossid=484. dernier accés: 18/11/2015.

- [15] [Http://Www.Atsdr.Cdc.Gov/Toxpro2](http://Www.Atsdr.Cdc.Gov/Toxpro2). Dernier Accés: 18/10/2015.
- [16] N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot, S. Miraval, J.-C. Protois, O. Schneider, Fiche Etablie Par Les Services Techniques Et Médicaux De L'Inrs(Oxide De Déthyle). 2007: France.
- [17] <http://www.scharlab.com/catalogo-productos-detalle-articulo.php?c=40&sc=245&p=7280>. dernier accès: 18-09-2015.
- [18] Wauquier, J.-P., Raffinage Du Pétrole. Procédés De Séparation. 2008, France: Editions Technip.
- [19] Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler, And E.G. De Azevedo, Molecular Thermodynamics Of Fluid-Phase Equilibria. 1998: Pearson Education.
- [20] Rossberg, M., W. Lendle, G. Pfeleiderer, A. Tögel, E.-L. Dreher, E. Langer, H. Rassaerts, P. Kleinschmidt, H. Strack, R. Cook, U. Beck, K.-A. Lipper, T.R. Torkelson, E. Löser, K.K. Beutel, And T. Mann, Chlorinated Hydrocarbons, In Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry. 2000, Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. Kga.
- [21] [Http://Www.Merckmillipore.Com/Intl/Fr/Product/](http://Www.Merckmillipore.Com/Intl/Fr/Product/) . Dernier Accés 25-09-2015.
- [22] Chang, Y.-L., C.-C. Yang, J.-F. Deng, J. Ger, W.-J. Tsai, M.-L. Wu, H.-C. Liaw, And S.-J. Liaw. Journal Of Toxicology: Clinical Toxicology. 37(1999) 497-504.
- [23] Jacques Schwartzenruber, Equilibres Liquide-Liquide De Mélanges Ternaires Editeur, Mac. Couverture Géographique, France, 26 Juillet 2010.
- [24] INRS, Fiche Etablie Par Les Services Techniques Et Médicaux De L'Inrs (Trichlorométhane). 2006: France.
- [25] [Http://Www.Scharlab.Com/Catalogo-Productos-Detalle-Articulo.Php?C=1&Sc=1&P=109712](http://Www.Scharlab.Com/Catalogo-Productos-Detalle-Articulo.Php?C=1&Sc=1&P=109712). Dernier Accés: 03-10-2015.
- [26] INRS, VLE: Valeurs Admises Pour Les Concentrations De Certaines Substances Dangereuses Dans L'atmosphère Des Lieux De Travail. 1985, Paris.
- [27] Grant, W.M. And J.S. Schuman, Toxicology Of The Eye: Effects On The Eyes And Visual System From Chemicals, Drugs, Metals And Minerals, Plants, Toxins And Venoms; Also Systemic Side Effects From Eye Medications (4th Ed.). 1993: Charles C Thomas Publisher, Limited.

[28] Challen, P.J.R., D.E. Hickish, And J. Bedford. British Journal Of Industrial Medicine. 15(1958) 243-249.

Etude expérimentale et modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires.

CHAPITRE III

Notions Thermodynamiques

CHAPITRE III

NOTIONS THERMODYNAMIQUES

III.1 Introduction

Après avoir présenté les différentes informations sur les produits chimiques et leurs propriétés physico-chimiques, ce chapitre, présente la définition des systèmes thermodynamiques, et leurs grandeurs extensives et intensives. Aussi les principes de thermodynamique seront explicités. En outre, les généralités sur les phases de diagrammes seront présentées et à ce titre. En outre une expression du potentiel chimique de phase en fonction du coefficient d'activité et en fonction de l'énergie de Gibbs des phases sera donnée. Finalement, les différents modèles thermodynamiques seront détaillés.

III.2 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 frontière 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].

III.3 Les Grandeurs Extensives et Intensives

Si on jette la moitié d'un système macroscopique à pression et température fixées (par exemple, on vide une bouteille d'eau), sa masse est divisée par deux, ainsi que son volume, son énergie interne, son entropie etc : ces quantités sont dites extensives. À l'opposé, la température et la pression ne varient pas ; ce sont des grandeurs qui ne dépendent pas de la quantité macroscopique de matière considérée, ce sont des quantités dites intensives.

Le rapport de deux quantités extensives est une quantité intensive : par exemple, la densité numérique (nombre de particules par unité de volume), la masse volumique, l'énergie moyenne par particule [3].

On peut construire une grandeur intensive comme le quotient de deux grandeurs extensives, c'est le cas par exemple de la masse volumique.

Un système est dit homogène si les grandeurs intensives qui lui sont relatives ont la même valeur en tout point du système. On appelle alors une phase toute les fractions homogène d'un système [2].

De même, un système est en équilibre thermodynamique lorsque tous ses paramètres d'état sont constants (uniformes et invariables dans le temps), ce qui suppose que le système est en équilibre mécanique (pression constante), thermique (température constante) et osmotique (potentiel chimique constant) [2].

Dans le cas des machines thermodynamiques (TD), il y a production de travail par conversion de chaleur en travail par exemple les moteurs thermiques, les centrales nucléaires etc.).

Par contre, dans les machines dynamo-thermiques (DT), il y a transfert de chaleur d'une source froide à une source chaude grâce à un apport de travail (les machines frigorifiques et pompes à chaleur etc.).

L'équation d'état est la relation de dépendance entre les paramètres d'état P, T et V, définie par $f(P, V, T) = 0$. Par exemple : $PV = nRT$ est l'équation d'état caractérisant les états d'équilibres de n moles de gaz parfait [2].

III.4 Premier Principe de la Thermodynamique :

On peut définir le premier principe de la thermodynamique ainsi :

« Pour tout système en équilibre thermodynamique, il existe une fonction d'état U, appelée énergie interne, grandeur extensive additive, et telle que la variation d'énergie totale du système soit égale à l'énergie échangée avec l'extérieur, sous forme de travail ou de chaleur [2] :

$$(U + E) = W + Q \quad (\text{III.1})$$

Pour une transformation élémentaire: $d(U + E) = \delta W + \delta Q$

Dans l'expression de l'énergie interne, on regroupe l'énergie cinétique microscopique associée au mouvement d'ensemble des molécules, ainsi que l'énergie potentielle d'interaction de ses différentes molécules entre elles. Enfin, comme la plupart des énergies potentielles, l'énergie interne U est définie à une constante additive.

Les points faibles du premier principe de thermodynamique sont :

- ✓ Le premier principe de la thermodynamique n'est rien d'autre que l'expression mathématique (l'équation (III.1)) de la conservation de l'énergie.
- ✓ $\Delta U = U_{EF} - U_{EI}$: ΔU ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, et pas du type de transformation entre les deux.
- ✓ $U_{cycle} = 0$: si E constante ($\Delta E = 0$), alors $W = -Q$.
- ✓ Pour un système isolé, $W = Q = 0$ ce qui signifie que la somme $U + E$ est constante.

III.5 L'entropie et le Deuxième Principe de la Thermodynamique

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie permet de faire le bilan d'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Mais, ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes.

Par exemple le sens des réactions chimiques ou des transformations naturelles, ou bien le transfert spontané de la chaleur du chaud vers le froid. Le premier principe par son bilan n'exclut pas le transfert de la chaleur du froid vers le chaud et il n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles. Il faut donc introduire un deuxième principe [3].

L'entropie S est une quantité introduite en 1850 par Clausius pour expliquer le fonctionnement des machines à vapeur et expliquer pourquoi spontanément la chaleur passe des corps chauds vers les corps froids. C'est une quantité extensive qui n'est définie qu'à l'équilibre thermodynamique [4].

On peut l'écrire comme une fonction des autres paramètres extensifs du système.

Par exemple, pour un corps pur :

$$S = S(E, N, V). \quad (\text{III.2})$$

Pour un mélange de k espèces, S dépend de N_1, \dots, N_k . La connaissance de la fonction $S(E, N, V)$ pour un système donné permet de retrouver toutes les quantités thermodynamiques de ce système.

On peut écrire la température, la pression et les potentiels chimiques comme des dérivées de S par rapport à ses variables [4]:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \sum_{j=1}^k \frac{\mu_j}{T} dN_j \quad (\text{III.3})$$

En inversant cette relation, et on trouve que :

$$dE = T dS - P dV + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j \quad (\text{III.4})$$

Avec :

Le travail ($\delta W = -p dV$) et la chaleur ($\delta Q = T dS$) reçus lors d'une transformation infinitésimale réversible.

III.6 Notions Sur Les Diagrammes De Phases

Considérons un mélange de n -alcanes, de compositions x_i , au sein duquel coexistent deux phases φ et φ' , de composition x_i^{φ} et $x_i^{\varphi'}$. À température et pression constante, le système est à l'équilibre thermodynamique, si le potentiel chimique de chaque constituant i est uniforme dans tout le système. Ce qui se traduit par l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases.[5]

$$\mu_i^\varphi = \mu_i^{\varphi'}$$

III.7 Le potentiel chimique d'une phase

Le potentiel chimique d'une phase φ s'exprime en deux manières distinctes : en fonction de l'énergie de Gibbs de la phase ou en fonction du coefficient d'activité de chaque constituant de la phase [5].

III.7.1 En fonction du coefficient d'activité

Par définition, le potentiel chimique d'un constituant i , dans une phase φ , rapporté au constituant pur i^* à la température T et sous une pression P est donné par la relation (III.5) [5]

:

$$\begin{aligned} \text{Avec} \quad \mu_i^\varphi - \mu_i^* &= RT \ln a_i^\varphi \\ \mu_i^\varphi - \mu_i^* &= RT \ln x_i^\varphi + RT \ln \gamma_i^\varphi \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

μ_i^φ et μ_i^* : potentiels chimiques du constituant i pur et dans la phase

γ_i^φ et a_i^φ : activité et coefficient d'activité du constituant i dans la phase

R : la constante des gaz parfaits

III.7.2 En fonction de l'énergie de Gibbs de la phase

D'une manière générale, l'énergie de Gibbs d'une phase φ , à une température T et à une pression P , peut être décomposée en plusieurs contributions : celles des corps purs et celles du mélange qui est égale à la somme des énergies de Gibbs de mélange idéal et d'excès [5].

$$\begin{aligned} g^\varphi(T, x) &= \sum_i^N x_i^\varphi g_i^{*\varphi}(T) + g^{M, \varphi}(T, x) \\ g^\varphi(T, x) &= \sum_i^N x_i^\varphi g_i^{*\varphi}(T) + \sum_i^N RT x_i \ln x_i + g^E(T, x) \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

Avec $g^\varphi(T, x)$: énergie de Gibbs molaire intégrale de la phase φ

$g_i^{*\varphi}$: Énergie de Gibbs molaire du corps pur i dans le même état que la phase φ .

$g^E(T, x)$: Énergies de Gibbs de mélange idéal et d'excès de la phase φ

Dans la relation (III.6), l'énergie de Gibbs de la phase φ est référée aux constituants purs, à la même température et à la même pression. Les constituants purs devront être dans le même état structural que la solution et l'origine des températures pour les grandeurs thermodynamiques des corps purs, sont le zéro absolu.

Par définition, le potentiel chimique μ_i représente la variation de l'énergie de Gibbs de la phase en ajoutant n_i moles du constituant i (le nombre de moles des autres constituants étant fixe) à une température et sous une pression constante, soit [5]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial n_T g}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (\text{III.7})$$

Avec G et g : énergie de Gibbs totale et molaire de la phase.

n_i et n_T : nombre de moles du constituant i et nombre de moles total.

En pratique, cette relation (III.7) est difficilement applicable car, le nombre de moles de chaque constituant dans le mélange et le nombre de moles total ne sont pas toujours accessibles. Par conséquent, c'est la fraction molaire de chaque constituant qui est généralement utilisée [5].

Un changement de variable, avec l'introduction des variables de composition (fractions molaires), permet de calculer le potentiel chimique du constituant i à l'aide de la relation (III.6)

$$\mu_i^\varphi = g^\varphi + \left(\frac{\partial g^\varphi}{\partial x_i^\varphi} \right)_{x_{j \neq i}^\varphi, T, P} - \sum_{j=1}^N x_j^\varphi \left(\frac{\partial g^\varphi}{\partial x_j^\varphi} \right)_{x_{k \neq j}^\varphi, T, P} \quad (\text{III.8})$$

Avec :

$$\sum_i x_i^\varphi = 1$$

Le potentiel chimique d'un constituant i dans une phase binaire φ , à température et pression constantes, se déduit à partir de la relation générale (III.8), soit:

$$\mu_1^\varphi = g^\varphi - x_2^\varphi \frac{\partial g^\varphi}{\partial x_2^\varphi}$$

$$\mu_2^\varphi = g^\varphi - (1-x_2^\varphi) \frac{\partial g^\varphi}{\partial x_2^\varphi}$$

(III.9)

Alors l'expression de l'énergie de Gibbs molaire de la phase binaire φ s'écrit:

$$g^\varphi = \mu_1^\varphi + x \frac{\partial g^\varphi}{\partial x}$$

$$g^\varphi = \mu_2^\varphi + (1-x) \frac{\partial g^\varphi}{\partial x}$$
(III.10)

-le terme $\frac{\partial g}{\partial x}$ désigne la pente de la tangente à la courbe g^φ en fonction de x .

-les potentiels chimiques μ_i^φ correspondent aux valeurs de la tangente aux points extrêmes $x = 0$ pour μ_1^φ et $x=1$ pour μ_2^φ .

Ainsi, deux phases φ et φ' avec compositions x^φ , $x^{\varphi'}$ respectivement, sont en équilibre thermodynamique si les potentiels chimiques μ_1 et μ_2 sont uniformes à travers les deux phases. Cette condition se traduit par une tangente commune aux deux courbes de g^φ et $g^{\varphi'}$ aux points x^φ et $x^{\varphi'}$. La **Figure III.1**, présente une illustration de quelques situations, à différentes températures, dans un diagramme des phases binaire simple.

Pour $T=T_1$, quelle que soit sa composition x , ce système est constitué d'une seule phase, soit la phase φ qui est thermodynamiquement la plus stable.

Pour $T=T_2$, on distingue trois intervalles de composition :

É $x < x^\varphi$: Le système est monophasique, la phase la plus stable étant la phase φ .

É $x^\varphi < x < x^{\varphi'}$: Les deux phases φ et φ' coexistent au sein du système.

É $x > x^{\varphi'}$: Le système retrouve un état monophasique constitué de la phase la plus stable à savoir φ' .

Pour $T = T_3$, l'énergie de Gibbs de la phase φ est plus basse, c'est elle qui constitue le système [6].

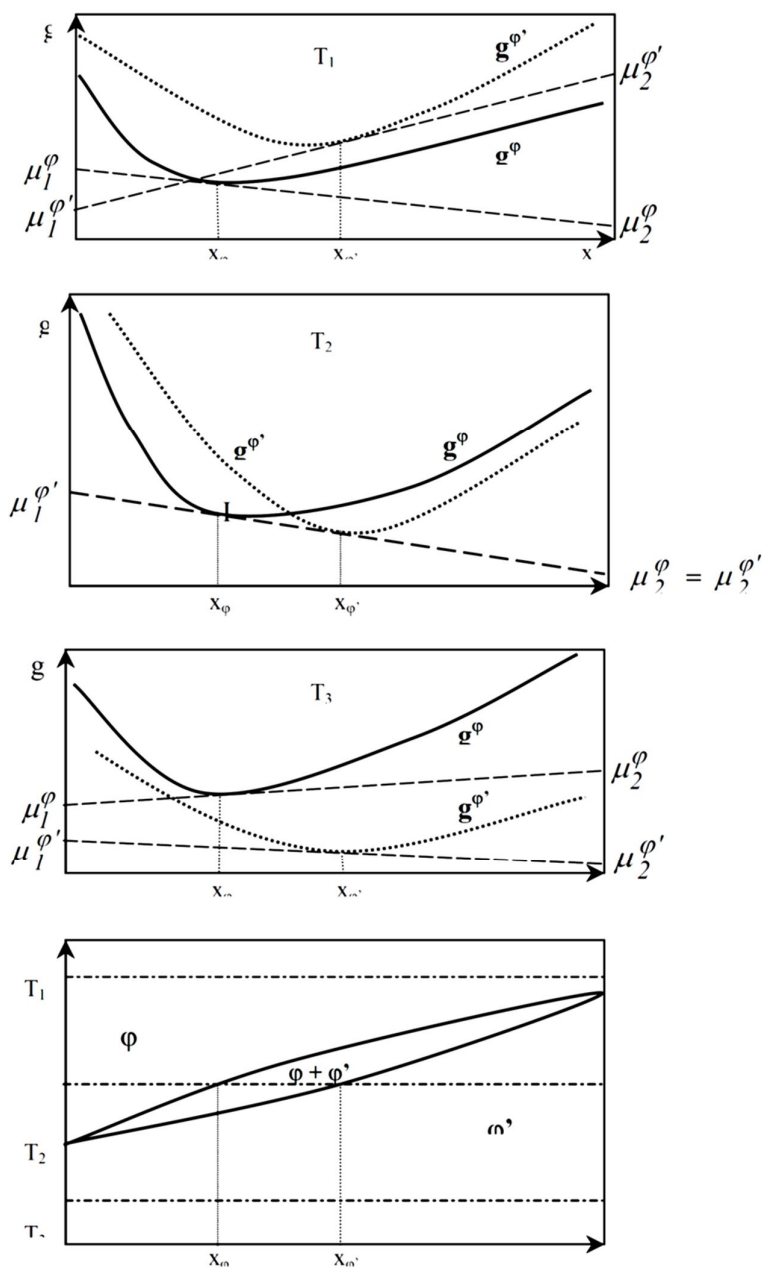


Figure III. 1: Corrélation entre diagramme de phases binaire et énergies de Gibbs molaires intégrales des phases en équilibre.

II.8 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 [7, 8].

Les modèles de Van Laar et de Margules dont l'équation de l'enthalpie libre d'excès est exprimée à l'aide de deux paramètres qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir des données expérimentales (plus précisément à dilution infinie). Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires [9, 7].

Dans la pratique, on utilise beaucoup aussi l'équation UNIQUAC décrite dans cette partie, et surtout l'expression en contributions de groupes UNIFAC, qui est basée sur l'expression UNIQUAC [7, 10].

III.8.1 Modèle 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.

Dans l'équation de WILSON, les effets de la différence dans la taille moléculaire et les forces intermoléculaires sont incorporés par extension du modèle de Flory-Huggin. Des fractions globales de volume de solution sont remplacées par la fraction locale de volume, qui est liée aux ségrégations locales des molécules provoquées par des différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules [7]. Le concept de composition locales qui diffèrent des compositions globales pour une solution binaire équimolaire globale. L'énergie libre d'excès pour un système binaire est donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{j=1}^2 \ln \left[\sum_{i=1}^2 \frac{V_i}{V_j} \exp \left(\frac{A_{ij}}{RT} \right) \right] \cdot \frac{V_j}{V} \quad (III.11)$$

Avec

$$\frac{V_i}{V_j} = \frac{V_i}{V_j} \frac{\exp \left(\frac{A_{ij}}{RT} \right)}{\sum_{k=1}^2 \frac{V_k}{V_j} \exp \left(\frac{A_{kj}}{RT} \right)} \quad \text{où } A_{ij} \quad (III.12)$$

Dans le cas où : $i=j \implies \frac{V_i}{V_j} = 1$

$-V_i, V_j$: sont les volumes molaires à température donnée des constituants i et j purs.

$-A_{ij}$: est l'énergie d'interaction entre une molécule du constituant i et une autre molécule du constituant j . Donc la variation du coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^2 \frac{V_j}{V_i} \exp \left(\frac{A_{ji}}{RT} \right) \right] - \sum_{j=1}^2 \frac{V_j}{V_i} \frac{A_{ji}}{RT} \quad (III.13)$$

A_{ij} : paramètre d'interaction de WILSON.

Pour un mélange binaire l'énergie libre d'excès est donnée par :

$$\frac{p_i}{p_i^0} = - \ln \gamma_i + \frac{p_i}{p_i^0} \cdot \frac{p_i^0}{p_i^0} - \ln \gamma_i + \frac{p_i}{p_i^0} \cdot \frac{p_i^0}{p_i^0} \tag{III.14}$$

Les coefficients d'activité seront dans ce cas :

$$1) \ln \gamma_i = \ln \gamma_i + \frac{p_i}{p_i^0} \cdot \frac{p_i^0}{p_i^0} + \frac{p_i}{p_i^0} \cdot \frac{p_i^0}{p_i^0} - \frac{p_i}{p_i^0} \cdot \frac{p_i^0}{p_i^0} \tag{III.15}$$

$$2) \ln \gamma_i = \ln \gamma_i + \frac{p_i}{p_i^0} \cdot \frac{p_i^0}{p_i^0} + \frac{p_i}{p_i^0} \cdot \frac{p_i^0}{p_i^0} - \frac{p_i}{p_i^0} \cdot \frac{p_i^0}{p_i^0} \tag{III.16}$$

Les paramètres de WILSON Λ_{ij} peuvent être calculés à diluant infinie et on a :

$$\ln \gamma_i^0 = \ln \gamma_i^0 + 1 - \Lambda_{ii} \quad \ln \gamma_j^0 = - \ln \Lambda_{ij} + 1 - \Lambda_{ij} \tag{III.17}$$

Les Λ_{ij} avec $i \neq j$ doivent être positifs et si $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$ alors la solution est idéale. Si Λ_{12} et Λ_{21} sont supérieurs à l'unité, on a une déviation positive par rapport à l'idéalité, et dans le cas contraire c'est la déviation négative, et aussi les paramètres Λ_{ij} sont indépendants de la composition et a priori aussi approximativement, indépendants de la température [7].

L'équation de WILSON est actuellement l'une des plus recommandées parce qu'elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeurs isobares, mais l'adaptation de l'équation de WILSON aux mélanges partiellement miscibles requiert l'introduction d'un paramètre supplémentaire [7, 12].

II.8.2 Modèle NRTL:

L'équation NRTL [13], assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Elle tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales. Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants.

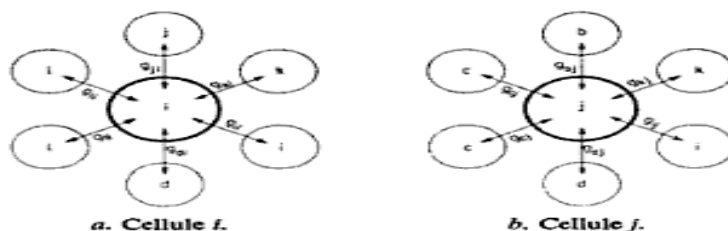


Figure III.2 : Cellule élémentaire d'un mélange à n constituant [7]

Pour prendre en considération le caractère non aléatoire de la répartition des molécules 1,2,i ..,j,i ..,k,i ..,n autour de la molécule i, on suppose que les fractions molaires locales X_{ji} et

X_{ji} (probabilité de trouver une molécule j ou i, première voisine d'une molécule i sont liées par la relation suivante :

$$\frac{X_{ji}}{X_j} = \frac{X_j \exp \left[-\frac{\alpha_{ji}}{RT} \right]}{\sum_k X_k \exp \left[-\frac{\alpha_{ki}}{RT} \right]} \tag{III.18}$$

g_{ji} et g_{ii} sont des paramètres d'énergie libre pour les interactions j-i et i-i.

α_{ji} : Caractérise la répartition non aléatoire des molécules j autour de la molécule centrale i.

X_j et X_i : Sont les fractions molaires globales des constituants j et i dans le mélange.

On pose de plus : $\alpha_{ii} = \alpha_{ji}$

Donc on peut écrire :

$$\frac{X_{ji}}{X_j} = \frac{X_j}{X_j} \exp \left[-\frac{\alpha_{ji}}{RT} \right] \tag{III.19}$$

On déduit les valeurs des constituants molaires locales :

$$X_{ji} = \frac{X_j \exp \left[-\frac{\alpha_{ji}}{RT} \right]}{\sum_k X_k \exp \left[-\frac{\alpha_{ki}}{RT} \right]} \tag{III.20}$$

Donc on a fait apparaitre dans l'expression précédente les trois paramètres NRTL valables à la température T pour un couple i-j de la cellule :

$$X_{ji} = g_{ji} - g_{ii} \qquad X_{ii} = g_{ii} - g_{ii}$$

L'enthalpie libre molaire d'une cellule ayant i en son centre est la somme des enthalpies libres de chacun des couples i-j de cette cellule.

Dans le mélange on a :

$$g^{(i)} = \sum_j X_{ji} g_{ji} \tag{III.21}$$

Et dans le liquide pur : $g_{iii} = g_{ii}$

L'enthalpie libre molaire d'excès d'un mélange de n constituants est la somme des n variations d'enthalpie libre liées au transfert de Xi molécules de constituant i d'une cellule de liquide i pur à une cellule prise dans le mélange et ayant une molécule i en son centre.

$$g^E = X_i \sum_j X_{ji} g_{ji} - g_{iii} \tag{III.21}$$

Ce qui peut s'écrire en explicitant les fractions molaires locales en faisant apparaitre les paramètres NRTL :

$$g^E = X_i \sum_j X_j \frac{\sum_k X_k \exp \left[-\frac{\alpha_{ki}}{RT} \right]}{\sum_l X_l \exp \left[-\frac{\alpha_{li}}{RT} \right]} \tag{III.22}$$

Où :

$$X_{ji} = \exp \left[-\frac{\alpha_{ji}}{RT} \right]$$

$$g_{22} = \frac{g_{22}^0}{x_2}$$

L'extension de l'équation NRTL pour permettre son utilisation comme expression $g_E(T,x)$ dans un large domaine de température consiste à prendre pour les paramètres C_{ji} et α_{ji} des fonctions linéaires de la température, ce qui porte à six le nombre de paramètres par couple de constituants dans le mélange :

$$g_{22} = g_{22}^0 - g_{22}^0 = \tau_{22}^0 + \tau_{22}^T(T - 273.15) \tag{III.23}$$

$$\tau_{22} = \tau_{22}^0 + \tau_{22}^T(T - 273.15) \tag{III.24}$$

Les paramètres C_{ji}^c et α_{ji}^c représentent la valeur des paramètres à 0°C et les paramètres C_{ji}^T et α_{ji}^T leur dépendance avec la température.

Dans l'expression de l'énergie libre d'excès, on peut déduire les coefficients d'activité dans le mélange comme suite :

$$\ln \gamma_{22} = \frac{\sum_{22} \tau_{22} x_{22}}{\sum_{22} x_{22}} + \sum_{22} \frac{\tau_{22} x_{22}}{\sum_{22} x_{22}} \tau_{22} - \frac{\sum_{22} \tau_{22} x_{22}}{\sum_{22} x_{22}} \tag{III.25}$$

Les paramètres NRTL peuvent être calculés à dilution infinie au moyen des relations suivantes :

$$\ln \gamma_{22}^0 = \tau_{22} + \tau_{22} \tau_{22} - \tau_{22} \tau_{22} \tag{III.26}$$

$$\ln \gamma_{22}^0 = \tau_{22} + \tau_{22} \tau_{22} - \tau_{22} \tau_{22} \tag{III.27}$$

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 [14].

II.8.3 Modèle UNIQUAC:

L'équation UNIQUAC a été proposée par Abrams et Prausnitz (1975) [15]. L'expression de l'enthalpie libre d'excès fait intervenir deux termes :

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

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

Elle s'écrit :

$$g^E = g^E_{\text{combinatoire}} + g^E_{\text{résiduel}} \quad (\text{III.28})$$

Avec :

$$g^E_{\text{combinatoire}} = \sum_i x_i \ln \frac{z_i}{z} + \frac{z}{z} \ln \frac{z}{z_i} \quad (\text{III.29})$$

$$g^E_{\text{résiduel}} = - \sum_i x_i \ln \frac{z_i}{z} \quad (\text{III.30})$$

$$z_i = \frac{z_i^2}{\sum_j z_j^2} \quad (\text{III.31})$$

$$z = \frac{z^2}{\sum_j z_j^2} \quad (\text{III.32})$$

Le nombre de coordination du réseau, Z , est pris égal à 10. On notera que le terme résiduel, qui représente les interactions énergétiques, fait intervenir les surfaces des molécules (ou leurs fractions surfaciques), ce qui exprime bien que ces interactions ont lieu par contact entre molécules [7].

L'équation UNQUAC a des performances proches de celles de l'équation NRTL, mais avec un nombre de paramètres binaires moindre [10].

II.8.4 Modèle UNIFAC :

En particulier, on suppose que les interactions entre deux molécules proviennent des interactions deux à deux des groupes qui les composent. L'avantage de ce concept est évident, puisqu'il suffit en principe de connaître les interactions entre groupes fonctionnels (relativement peu nombreux) pour être capable de prédire les interactions entre n'importe quelles molécules [7].

Les expressions des coefficients d'activité les plus utilisées en contribution de groupes est l'équation UNIFAC (Uniquafunctional Group Activity Coefficient): Fredenslund et Prausnitz, (1975) [15]. Cette équation continue d'être régulièrement améliorée, et les paramètres remis à jour depuis cette date par l'équipe de Lyngby (Danemark).

Comme son nom l'indique, l'équation UNIFAC est dérivée d'UNIQUAC. Chaque molécule dans le mélange est décrite en termes de groupes fonctionnels. Par exemple, la molécule de propanol est constituée d'un groupe CH₃, d'un groupe CH₂ et d'un groupe OH. On considère ainsi quelque 120 groupes fonctionnels différents (appelés aussi « groupes secondaires »).

Parmi ces groupes, on conçoit que CH₃ et CH₂, par exemple, ne diffèrent que par leurs tailles, mais que leurs interactions énergétiques avec les autres groupes seront identiques. On réunit ainsi les groupes fonctionnels en 55 groupes principaux : le groupe principal « CH₂ » réunit les groupes secondaires CH₃, CH₂, CH et C (reliés au reste de la molécule par des liaisons simples) ; le groupe principal « ACH » (carbone dans un cycle aromatique), contient les groupes secondaires AC (carbone substitué) et ACH. Les petites molécules, comme l'eau et le méthanol, sont considérées comme des groupes fonctionnels principaux à elles seules [7].

Pour chaque groupe fonctionnel secondaire, on définit deux paramètres, R_k et Q_k , qui sont son volume et son aire (2 fois 120 paramètres). On a besoin, en plus, de la matrice des paramètres d'interaction entre groupes principaux (matrice 55 x 55) [7].

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 [7].

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

$$\ln \gamma_i^{(222)} = \sum_k v_k^{(i)} \ln \Gamma_k - \ln \gamma_i^{(i)} \quad (\text{III.33})$$

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

Un gigantesque travail de régression des données d'équilibre liquide-vapeur a été entrepris pour compléter progressivement la matrice des paramètres d'interactions entre groupes principaux. Des mises à jour et des extensions sont publiées périodiquement. Bien que cette matrice ne soit actuellement remplie qu'à moitié à peu près, l'équation UNIFAC est utilisable pour représenter l'équilibre liquide vapeur de nombreux mélanges. Son avantage principal est de ne pas demander à l'utilisateur final de déterminer des paramètres d'interaction spécifiques à son système ; cela se paye naturellement par une précision moindre, mais souvent acceptable pour un pré-design de procédé de séparation [7].

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 [10].

III.9 Références citées dans le chapitre III

- [1] Cengel, Y.A., M.A. Boles, And M. Lacroix, Thermodynamique: Une Approche Pragmatique. 2009: De Boeck Supérieur.
- [2] Baruteau, C., Introduction A La Thermodynamique Et A La Physique Statistique. 2002: Ecole Normale Supérieure De Cachan.
- [3] Laurent, F.M.K., Apport De La Thermodynamique A La Compréhension Des Processus Métamorphiques, Thèse de doctorat. 2011- 2012, Université De Goma.
- [4] Éric Brunet, J.B., Cours de Physique Statistique. 2014, Paris.
- [5] Rakotosaona, R., Etude Et Modélisation Des Equilibres Liquide/Solide Et Solide/Solide Dans Des Mélanges Binaires De N-Alcane Linéaires Et Des Mélanges Multiconstituants. Thèse de doctorat 2005, L'institut National Polytechnique De Lorraine
- [6] Colle, S., Etude Thermodynamique Et Cinétique De L'absorption Du Dioxyde De Soufre Dans Des Solutions D'acide Sulfurique De Moyennes Et Fortes Concentrations Contenant Du Peroxyde D'hydrogène. Thèse de doctorat. 2006, Université De Mons.
- [7] Laiadi, D., Etude Du Transfert De Matière Multi- Constituant Dans Les Procédés De Séparation Avec Transfert Et Réaction Chimique, Thèse de doctorat. 2013, Mohamed Khider: Biskra.
- [8] Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler, And E.G. De Azevedo, Molecular Thermodynamics Of Fluid-Phase Equilibria. 1999: Prentice-Hall Ptr.
- [9] Kamel, H.-K.M., Application De La Simulation Moléculaire Pour Le Calcul Des Equilibres Liquide ó Vapeur Des Nitriles Et Pour La Prédiction Des Azeotropes. Thèse de doctorat. 2004, Institut Polytechnique D'Algérie.
- [10] Schwartztruber, J., Equilibres Liquide-Liquide De Mélanges Ternaires, Mac. Couverture Géographique, France,. 26 Juillet 2010.
- [11] Merzougui, A., Etude Expérimentale Et Prédicative De L'équilibre Liquide-Liquide Du Système Ternaire N-Heptane+Toluène+Aniline, Mémoire De Magistère, Université De Biskra, 2010.

- [12] Scatchard, G. And G.M. Wilson. Journal Of The American Chemical Society. 86(1964) 133-137.
- [13] Renon, H. And J.M. Prausnitz. Aiche Journal. 14(1968) 135-144.
- [14] Henley, E.J. And J.D. Seader, Equilibrium-Stage Separation Operations In Chemical Engineering. 1981: Wiley.
- [15] Abrams, D.S. And J.M. Prausnitz. Aiche J. 21(1975) 116-128.

Etude expérimentale et modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires.

CHAPITRE IV

Procédure Expérimentale

CHAPITRE IV

PROCEDURE EXPERIMENTALE

IV.1 Introduction

Les chapitres précédents étaient focalisés sur la bibliographie des équilibres liquide-liquide et les différents produits utilisés avec leurs propriétés physico-chimiques et leurs risques, puis des notions générales sur la thermodynamique. Ce chapitre expose les différentes caractéristiques et les sources des produits chimiques utilisés dans ce travail. Aussi on présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données des équilibres pour les différents systèmes ternaires : {Eau + Éthanol + DEE}, {Eau + Éthanol + DCM}, et {Eau+Éthanol+CHCl₃}. En fin, une étude est menée pour les systèmes quaternaires: {Eau + Éthanol+ (DCM+DEE)} et {Eau + Éthanol + (CHCl₃+DEE)}.

IV.2 Matériels

L'eau déminéralisée doublement a été préparée et utilisée au cours de toutes les expériences. Les compositions des mélanges d'alimentation ont été préparées en utilisant une balance de modèle Nahita 5034/200 avec une précision de ± 0.0001 g. D'autre part, une cellule d'équilibre magnétiquement agitée a été gardée dans un bain de température constante est égale à 293.15 ± 0.1 K. Finalement les compositions des courbes de miscibilité et des phases extraites et raffinat ont été déterminées par des mesures d'indice de réfraction (Instrument de marque Princeton (PI) et modèle 2WAJ avec précision une précision de $\pm 10^{-4}$),

IV.3 Produits

Lors de l'étude des équilibres des systèmes ternaires et quaternaires, le **Tableau IV.1** Présente les différentes caractéristiques des composantes chimiques et la source des produits chimiques utilisées dans ce travail.

| Produits chimiques | Pureté (%) | Provenance | Point d'ébullition (C°) | Indice de réfraction à 20 °C |
|--------------------|------------|-------------|-------------------------|------------------------------|
| Eau distillée | / | Laboratoire | 100 | 1.3335 |
| Ethanol | 99.9 | Merck | 78.37 | 1.3635 |
| Dichlorométhane | 99.5 | Merck | 40 | 1.4235 |
| Diéthyle l'éther | 99.5 | Merck | 34.6 | 1.3565 |
| Chloroforme | 99.6 | Scharlau | 62 | 1.4470 |

Tableau IV.1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

IV.4 Techniques Expérimentales

Le diagramme triangulaire fournit une présentation claire de la surface de miscibilité. Les courbes de miscibilité et les conodales ont été déterminées par la méthode de point de trouble [1]. Les compositions de la courbe de miscibilité ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et sont utilisées comme courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions des conodales.

Note : Toutes les mesures visuelles ont été répétées au moins trois fois pour assurer une bonne précision.

IV.5 Composition De La Courbe De Solubilité Et Des Conodales

IV.5.1 Systèmes ternaires

La construction des courbes de miscibilités se fait en deux étapes :

IV.5.1.1 Première étape:

On prépare la courbe de miscibilité par pesée d'une série des mélanges binaires (eau + éthanol) à l'aide d'une balance électronique Nahita modèle 5034/200 avec une précision de ± 0.0001 g, l'agitation des mélanges est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante. On titre par le solvant jusqu'à la naissance du point de trouble où le mélange binaire commence à perdre son homogénéité et juste après ce point on remarque la présence de deux phases, et on note le volume de solvant versé. Enfin, on prend son poids total. On mesure l'indice de réfraction (n_D) des nouveaux mélanges à l'aide d'un réfractomètre.

IV.5.1.2 Deuxième étape:

On suit la même procédure de l'étape précédente, la différence entre les deux étapes consiste à : l'ajout du troisième élément l'éthanol par titrage aux mélanges binaires initiaux (Éthanol+ DCM, DEE, ou CHCl_3) jusqu'à l'apparition d'un trouble.

D'autre part, les droites d'équilibres des systèmes ternaires considérés ont été déterminées par l'introduction du mélange biphasique dans une cellule magnétiquement agitée est gardée dans un bain à température constant de 293.15 ± 0.1 K pendant 2 heures. On laisse ensuite décanter le mélange pendant 24 heures. La décantation nous permettra de récupérer l'extrait et le raffinat isolement pour lesquelles on déterminera les masses à l'aide d'une balance électronique. Après cela, des échantillons des deux phases sont pris pour l'analyse [2]. Les résultats obtenus pour les systèmes ternaires étudiés sont résumés dans l'annexe.

IV.5.2 Systèmes quaternaires

La procédure pour déterminer les données d'équilibre liquides-liquides des systèmes quaternaire comme suite :

Pour chaque mélange {Eau +éthanol + solvant mixte (DCM+DEE) ou (CHCl_3 +DEE)}, les courbes de miscibilité individuelles ont été déterminées par la méthode du point de trouble qui a été utilisée pour les systèmes ternaires [3, 4] . Les compositions des mélanges initiaux ont été préparées en utilisant une balance électronique modèle Nahita 5034/200 avec une précision de ± 0.0001 g. L'erreur maximale sur les fractions massiques calculées était moins de 0.0002 [5-7]. La cellule magnétiquement agitée a été gardée dans un bain à température constante de 293.15 ± 0.1 K [8-11].

A un mélange d'eau et d'éthanol on ajoute une quantité bien connue tout en agitant vigoureusement le solvant mixte jusqu'à la naissance d'un trouble. (Apparition de deux phases). Les points trouble de la phase organique ont été évalués en ajoutant l'eau dans un mélange d'éthanol et des solvants mixtes [2, 12]. Le point de fin de titrage a été visuellement observé après la transition du mélange homogène à un mélange hétérogène [12, 13, 14]. La stabilité du point de trouble a été confirmée par une durée d'attente de cinq minutes [6], après cela l'indice de réfraction a été relevé [12].

Les données des conodales ont été déterminées par une cellule magnétiquement agitée et gardée dans un bain de température constante de 293.15 ± 0.1 K pendant 2 heures. Les

mélanges préparés ont été laissés décanter pendant 24 heures pour leur permettre de se séparer en deux phases. Après cela, des échantillons de ces deux phases ont été analysés [2].

Par conséquent, en connaissant la concentration de chaque phase aqueuse et organique, on peut calculer la masse du troisième constituant dans chaque phase en utilisant l'Eq. (1) :

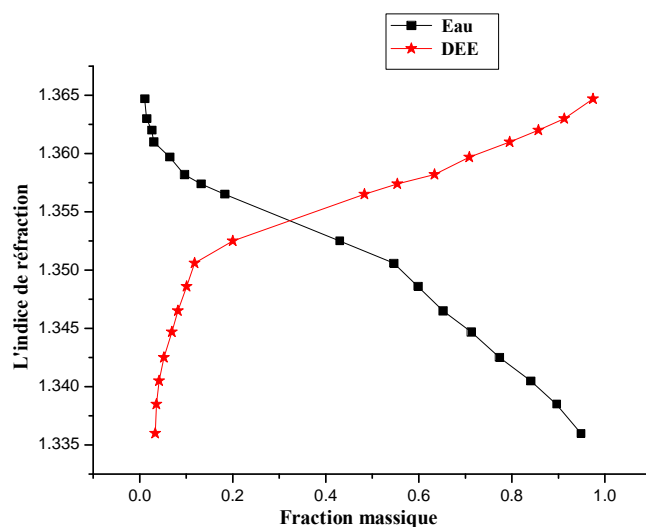
$$\sum w_i = w_1 + w_2 + w_3 = 1 \quad (1)$$

Dans cette équation, w_1 est la fraction massique d'eau, w_2 est la fraction massique d'éthanol et w_3 est la fraction massique de solvant mixte. Les résultats obtenus pour les systèmes quaternaires étudiés sont résumés dans l'annexe.

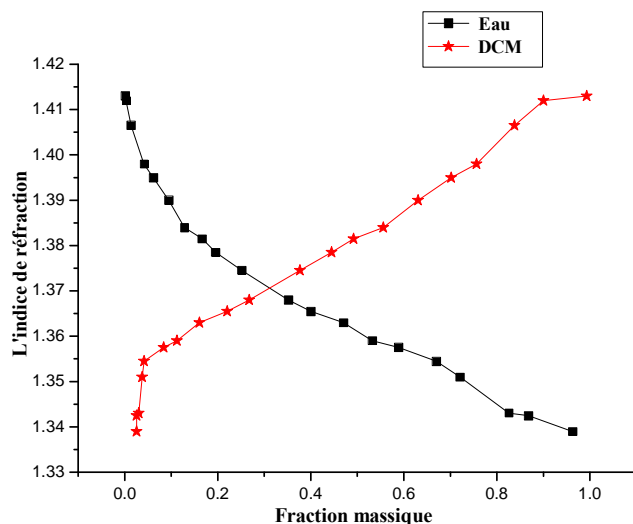
IV.6 Courbes D'étalonnages:

IV.6.1 Systèmes Ternaires

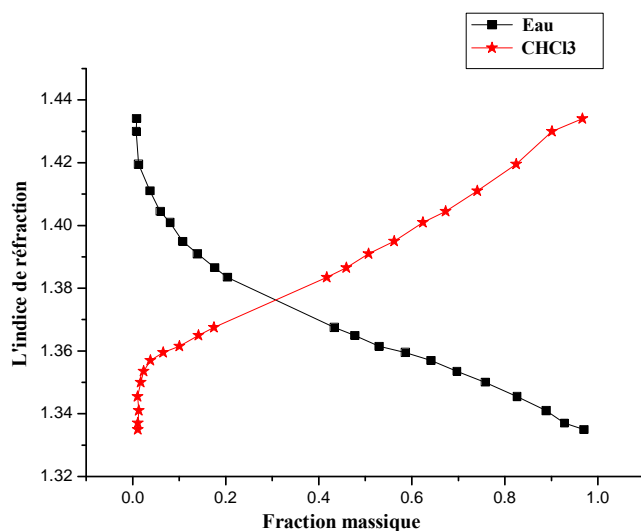
La Figures IV.1-3 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques de l'eau des solvants (DCM, DEE, CHCl_3) pour les systèmes ternaires.



Figures IV.1 : Les indices de réfraction du système (l'eau + éthanol + DEE), (-■-) l'eau; (- * -) DEE. Les lignes continues représentent l'étalonnage.



Figures IV.2 : Indices de réfraction du système {Eau + éthanol + DCM}, (-■-) Eau; (- * -) DCM. Les lignes continues représentent l'étalonnage.

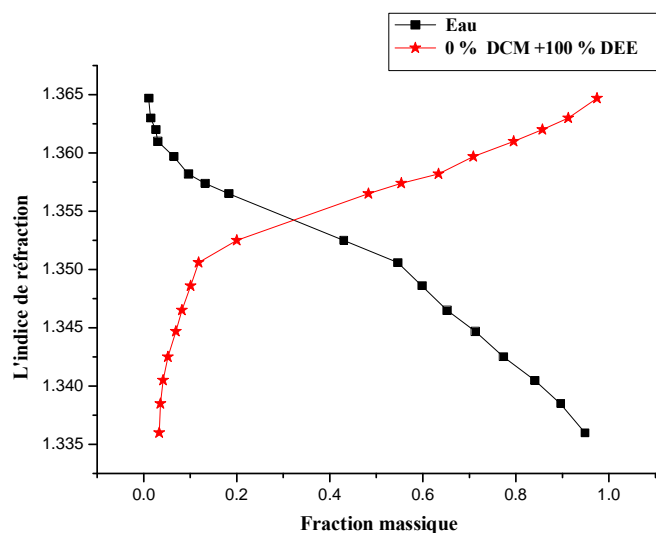


Figures IV.3 : Indices de réfraction du système {Eau + éthanol + CHCl_3 }, (-■-) Eau; (- * -) CHCl_3 . Les lignes continues représentent l'étalonnage.

IV.6.2 Systèmes Quaternaires

Les compositions des mélanges utilisées pour construire les courbes de solubilité des systèmes quaternaires {Eau +éthanol + solvant mixte (DCM+DEE)} à $T = 293.15 \text{ K}$ et à pression atmosphérique ont été examinées et présentées dans le Tableau S1. Aussi, les diagrammes de phase des systèmes quaternaires {Eau +éthanol + solvant mixte

($\text{CHCl}_3 + \text{DEE}$) sont présentés dans le Tableau S2. D'après les tableaux S1 et S2 présentés en annexe, nous pouvons avoir la courbe d'étalonnage représentés sur les **Figures IV. 4-12**.



Figures IV.4 : Indices de réfraction du système {Eau + éthanol + solvant mixte (0% DCM +100% DEE)}, (-■-) Eau; (-★-) (0% DCM + 100% DEE). Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

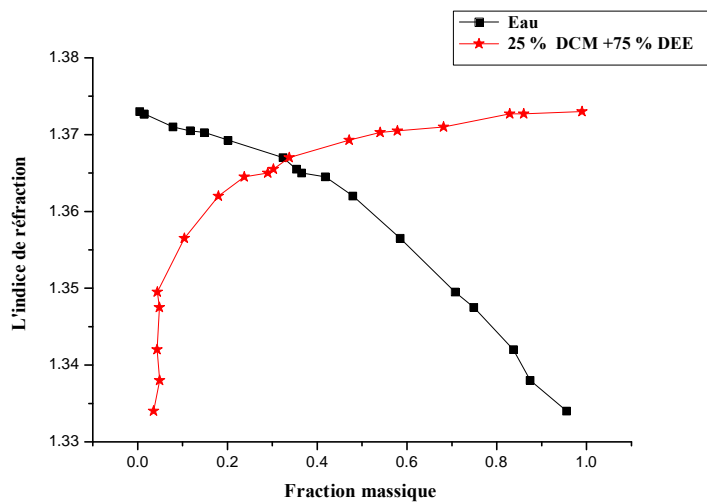


Figure IV.5 : Les indices de réfraction du système (eau + éthanol + mixte solvant (25% DCM +75% DEE)), (-■-) eau; (-★-) (25% DCM +75% DEE). Les lignes continues représentent l'étalonnage.

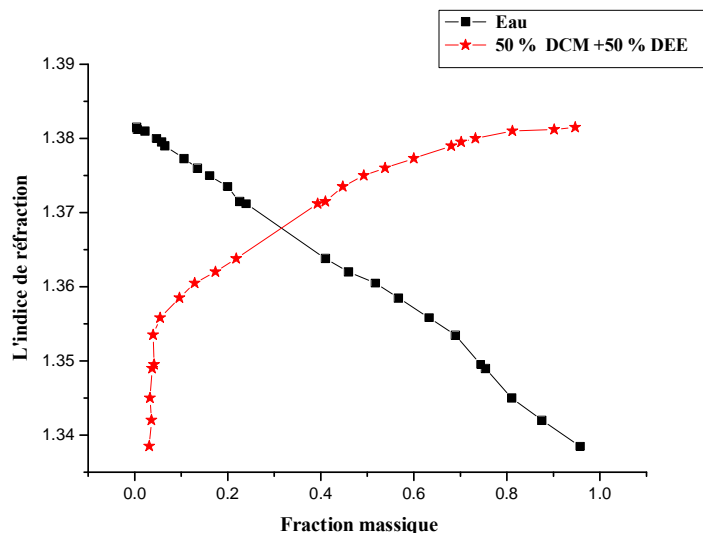


Figure IV.6 : Indices de réfraction du système {Eau + éthanol + solvant mixte (50% DCM +50% DEE)}, (-■-) Eau; (- * -) (50% DCM + 50% DEE). Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

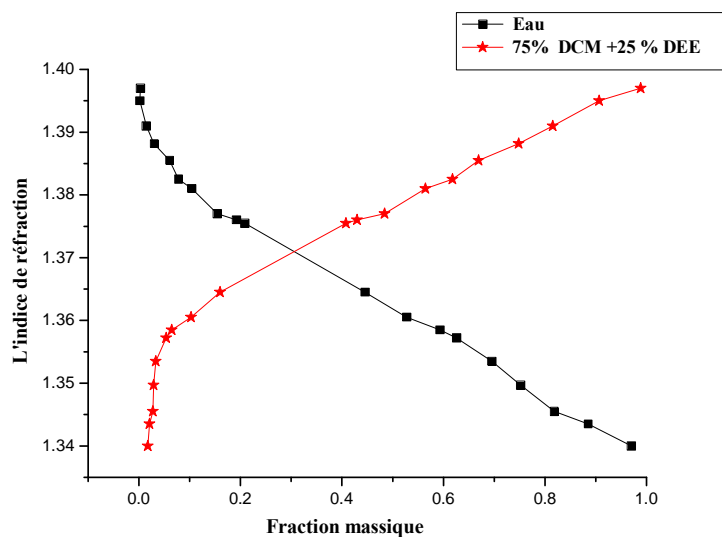


Figure IV.7 : Indices de réfraction du système {Eau + éthanol + solvant mixte (75% DCM +25% DEE)}, (-■-) Eau; (- * -) (75% DCM +25% DEE). Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

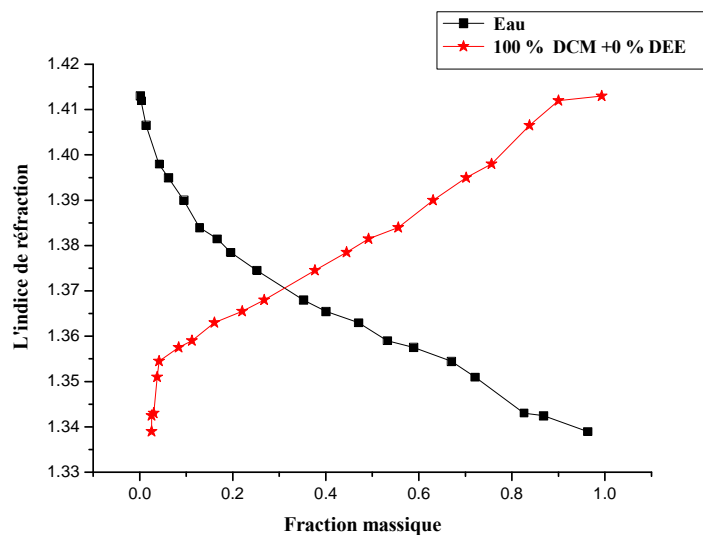


Figure IV.8 : Indices de réfraction du système {Eau + éthanol +solvant mixte (100% DCM + 0% DEE)}, (-■-) Eau; (- * -) (100% DCM + 0% DEE). Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

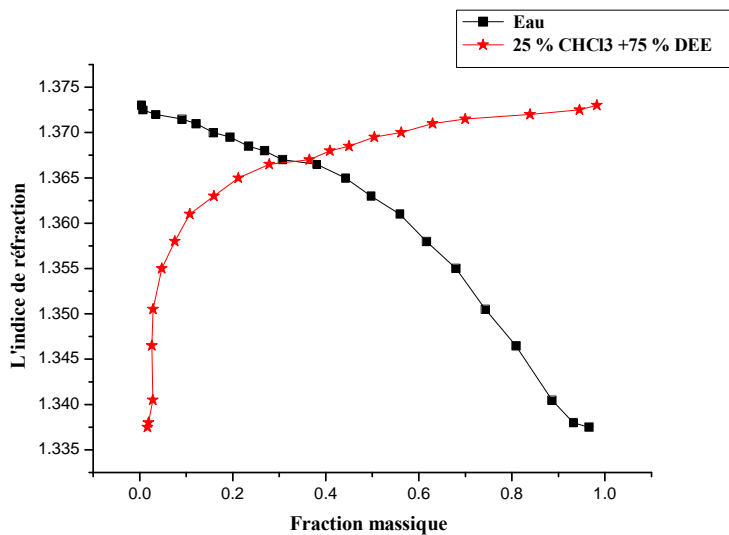


Figure IV.9 : Indices de réfraction du système {Eau + éthanol +solvant mixte (25% CHCl₃ +75% DEE)}, (-■-) Eau; (- * -) (25% CHCl₃ + 75% DEE). Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

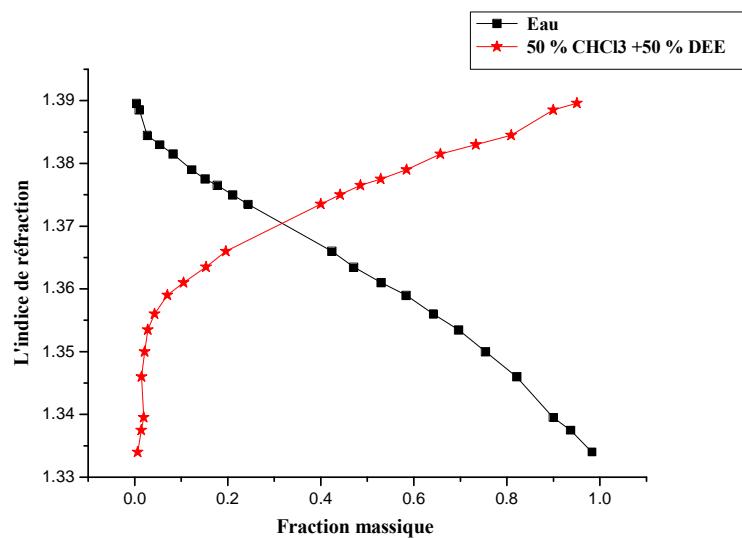


Figure VI.10 : Indices de réfraction du système {Eau + éthanol + solvant mixte (50% CHCl₃ + 50% DEE)}, (-■-) Eau; (- * -) (50% CHCl₃ + 50% DEE). Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

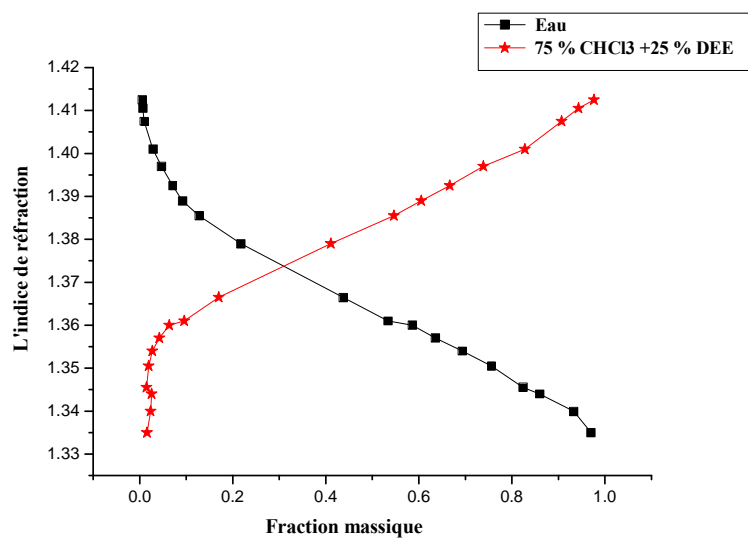


Figure IV.11 : Indices de réfraction du système {Eau + éthanol + solvant mixte (75% CHCl₃ + 25% DEE)}, (-■-) Eau; (- * -) (75% CHCl₃ + 25% DEE). Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

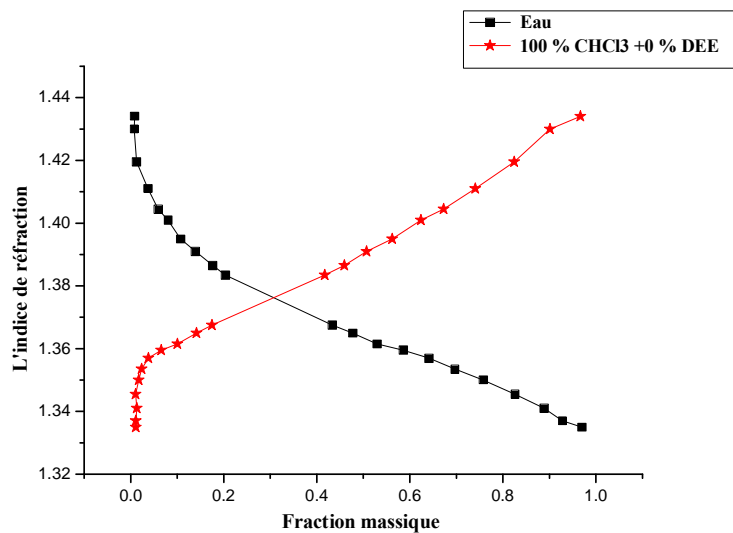


Figure IV.12 : Indices de réfraction du système {Eau + éthanol + mixte solvant (100% CHCl_3 +0% DEE)}, (-■-) Eau; (- * -) (100% CHCl_3 +0% DEE). Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

IV.7 Références citées dans le chapitre IV

- [1] Hasseine, A., A.H. Meniai, And M. Korichi. *Desalination*. 242(2009) 264-276.
- [2] Kilina, A., G. Kuranov, I. Pukinsky, And N. Smirnova. *Fluid Phase Equilibria*. 380(2014) 93-99.
- [3] Laiadi, D., A. Hasseine, And A. Merzougui. *Fluid Phase Equilibria*. 313(2012) 114-120.
- [4] Merzougui, A., A. Hasseine, A. Kabouche, And M. Korichi. *Fluid Phase Equilibria*. 309(2011) 161-167.
- [5] Çehreli, S. And M. Bilgin. *Journal Of Chemical & Engineering Data*. 49(2004) 1456-1459.
- [6] Ghanadzadeh Gilani, H., A. Ghanadzadeh Gilani, S. Shekarsaraee, And H. Uslu. *Fluid Phase Equilibria*. 316(2012) 109-116.
- [7] Mesquita, F.M.R., A.M.M. Bessa, D.D. De Lima, H.B. De SantøAna, And R.S. De Santiago-Aguiar. *Fluid Phase Equilibria*. 318(2012) 51-55.
- [8] Ba l, o lu, B. And S. Çehreli. *Fluid Phase Equilibria*. 312(2011) 85-92.
- [9] Lide, D.R., *CRC Handbook Of Chemistry And Physics*. 87th Ed. 2006-2007, Boca Raton,FL: CRC Press.
- [10] Nemati-Knade, E., H. Shekaari, And S.A. Jafari. *Fluid Phase Equilibria*. 321(2012) 64-72.
- [11] Trofimova, M., M. Toikka, And A. Toikka. *Fluid Phase Equilibria*. 313(2012) 46-51.
- [12] Domingues, L., P.A. Cussolin, J.L. Da Silva Jr, L.H. De Oliveira, And M. Aznar. *Fluid Phase Equilibria*. 354(2013) 12-18.
- [13] Cháfer, A., E. Lladosa, J.B. Montón, And J. De La Torre. *Fluid Phase Equilibria*. 317(2012) 89-95.
- [14] García-Flores, B.E., J. Águila-Hernández, F. García-Sánchez, And M.A. Aquino-Olivos. *Fluid Phase Equilibria*. 348(2013) 60-69.

Etude expérimentale et modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires.

CHAPITRE V

Résultats et Discussion

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux des équilibres liquide-liquide obtenus dans le cadre de ce travail pour la séparation du mélange eau-éthanol en utilisant des solvants organiques.

Dans une première partie on expose les résultats obtenus pour les systèmes suivants:

- Eau-éthanol-DEE
- Eau-éthanol-DCM
- Eau-éthanol-CHCl₃

Pour chaque système, on représente la courbe de solubilité avec ses droites de conjugaison (conodales) correspondantes, la distribution et le coefficient de séparation ainsi que le facteur de séparation S pour chaque système chimique considéré.

La fiabilité des conodales a été vérifiée expérimentalement en utilisant les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. Afin de corréler les conodales pour chaque systèmes ternaire on a utilisé le modèle thermodynamique NRTL (non-random two-liquid model) à T = 293.15 K pour représenter les coefficients d'activité.

La même procédure est reproduite pour la deuxième partie avec les systèmes étudiés suivants:

- Eau-éthanol-(0% DCM+100% DEE)
- Eau-éthanol-(25% DCM+75% DEE)
- Eau-éthanol-(50% DCM+50% DEE)
- Eau-éthanol-(75% DCM+ 25% DEE)
- Eau-éthanol-(100% DCM +0%DEE)
- Eau-éthanol-(0% CHCl₃+100% DEE)
- Eau-éthanol-(25% CHCl₃+75% DEE)
- Eau-éthanol-(50% CHCl₃+50% DEE)
- Eau-éthanol-(75% CHCl₃+25%DEE)

-Eau-éthanol-(100% CHCl₃+0%DEE)

Enfin, les résultats obtenus sont comparé à tous les systèmes étudiés pour déterminer le meilleur solvant pour la séparation du mélange (eau-éthanol).

L'écart maximum calculé (W) des résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide est inférieur à 0,0002 pour tous les systèmes étudiés. La précision de la mesure de la température est de l'ordre de 0.1K.

V.2.Partie I : Les Résultats Expérimentaux Des Equilibres Liquide-Liquide

V.2.1.Séparation du mélange {Eau + Ethanol} à l'aide des solvants organique (DEE, DCM ou CHCl₃):

Les données d'équilibre pour les systèmes ternaires étudiés sont résumées dans les **Tableaux V.1-3** et représentées par les **Figures V.1-3**

V.2.1.1.1. Eau – Ethanol – Diéthyl éther:

Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau et sur la figure ci-dessous. La figure (V.1), montre que le système ternaire étudié est de type (I) à cette température [1]. Il est aisé de voir que, la solubilité de l'alcool est similaire dans les deux phases partiellement miscibles (les valeurs de pente sont petites).

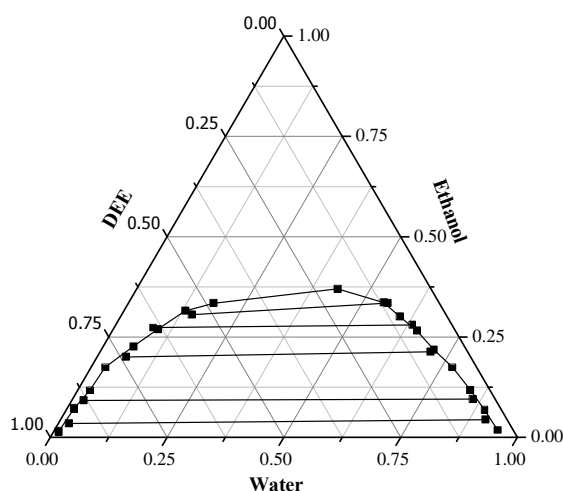


Figure V.1 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau+ éthanol+ DEE à T =293,15K et à pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|----------------------------|--------|--------|--------|-----------------|--------|--------|--------|
| x_1 | x_2 | x_3 | n_D | x_1 | x_2 | x_3 | n_D |
| Eau + Ethanol + DEE | | | | | | | |
| 0,9106 | 0,0439 | 0,0455 | 1,338 | 0,023 | 0,0345 | 0,9425 | 1,364 |
| 0,8573 | 0,0951 | 0,0476 | 1,34 | 0,0248 | 0,0919 | 0,8833 | 1,3625 |
| 0,7074 | 0,2129 | 0,0797 | 1,345 | 0,0617 | 0,2002 | 0,7381 | 1,36 |
| 0,635 | 0,2802 | 0,0848 | 1,347 | 0,0832 | 0,2736 | 0,6432 | 1,3585 |
| 0,5554 | 0,3343 | 0,1103 | 1,3505 | 0,15 | 0,3056 | 0,5444 | 1,357 |

Tableau V.1 : Données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + DEE) à $T = 293,15\text{ K}$ et à pression atmosphérique.

V.2.1.1.2 Eau – Ethanol – Dichlorométhane :

Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau et sur la figure ci-dessous. La figure (V.2), montre que le système ternaire étudié est de type (I) à cette température [1]. D'après cette figure, le système (Eau ó Ethanol ó Dichlorométhane) à montrer un comportement solutropique.

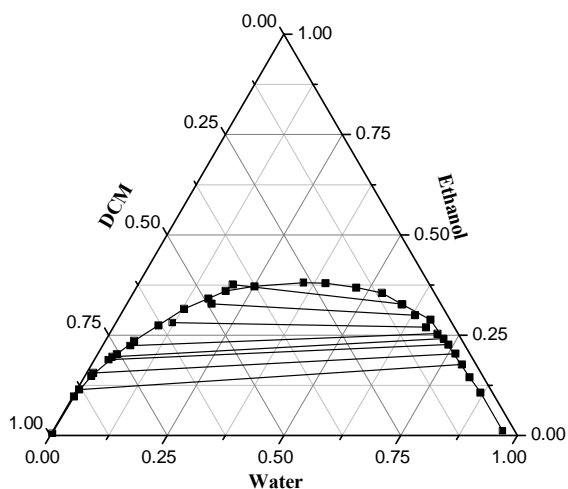


Figure V.2 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau+ éthanol+ DCM à $T = 293,15\text{ K}$ et à pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|----------------------------|-------------|-------------|--------|-----------------|-------------|-------------|--------|
| φ_1 | φ_2 | φ_3 | n_D | φ_1 | φ_2 | φ_3 | n_D |
| Eau + Ethanol + DCM | | | | | | | |
| 0,7928 | 0,1772 | 0,03 | 1,3455 | 0,0048 | 0,1141 | 0,8811 | 1,4105 |
| 0,7658 | 0,2037 | 0,0305 | 1,3475 | 0,0137 | 0,1558 | 0,8305 | 1,4065 |
| 0,7393 | 0,2268 | 0,0339 | 1,3497 | 0,0308 | 0,1891 | 0,7801 | 1,401 |
| 0,7212 | 0,2415 | 0,0373 | 1,351 | 0,0342 | 0,1958 | 0,77 | 1,4 |
| 0,7022 | 0,2538 | 0,044 | 1,3523 | 0,0601 | 0,2239 | 0,716 | 1,3953 |
| 0,6697 | 0,2699 | 0,0604 | 1,3545 | 0,1206 | 0,2811 | 0,5983 | 1,3865 |
| 0,6311 | 0,2999 | 0,069 | 1,356 | 0,1819 | 0,3278 | 0,4903 | 1,3805 |
| 0,5895 | 0,3273 | 0,0832 | 1,3575 | 0,2022 | 0,3763 | 0,4215 | 1,377 |

Tableau V.2 : Données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + DCM) à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.1.1.3. Eau – Ethanol –Chloroforme :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions massiques, sont montrés dans la figure (IV.2). Il est aisé de voir, d'après cette figure, que le système étudié est de type [1] à cette température. D'après l'allure des droites d'équilibres la solubilité de l'alcool dans l'eau est plus que dans le chloroforme.

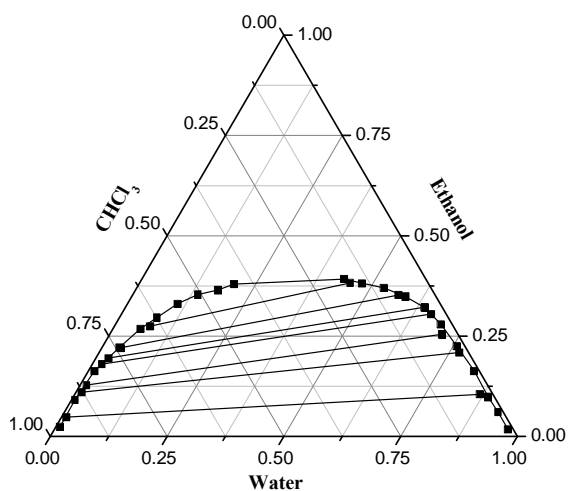


Figure V.3 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau+ éthanol +CHCl₃ à T =293,15K et à pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|---|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | n _D | W ₁ | W ₂ | W ₃ | n _D |
| Eau + Ethanol + CHCl₃ | | | | | | | |
| 0,8678 | 0,1049 | 0,0273 | 1.3426 | 0,01 | 0,048 | 0,942 | 1.4325 |
| 0,7708 | 0,2093 | 0,0199 | 1.3492 | 0,0126 | 0,11 | 0,8774 | 1.4265 |
| 0,7116 | 0,2548 | 0,0336 | 1.3527 | 0,0135 | 0,1282 | 0,8583 | 1.424 |
| 0,6631 | 0,305 | 0,0319 | 1.3555 | 0,0199 | 0,1803 | 0,7998 | 1.417 |
| 0,6407 | 0,3224 | 0,0369 | 1.357 | 0,0275 | 0,1956 | 0,7769 | 1.4148 |
| 0,5697 | 0,3521 | 0,0782 | 1.36 | 0,0396 | 0,2208 | 0,7396 | 1.4108 |
| 0,4509 | 0,3828 | 0,1663 | 1.3665 | 0,0766 | 0,275 | 0,6484 | 1.4027 |

Tableau V.3 : Données expérimentales des conodales (fractions massique) pour (eau + éthanol + CHCl₃) à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.1.2.Coefficient de Distribution et Facteur de Séparation

Le coefficient de distribution (D) et le facteur de séparation (S) pour les systèmes chimiques examinés ont été présentés dans le **Tableau V.4**. L'efficacité d'extraction de l'éthanol par les trois solvants est représentée par ses facteurs de séparation et coefficients de distribution. Ceux-ci donnent une indication de la capacité du solvant pour séparer l'éthanol de l'eau. Le facteur de séparation a été trouvé toujours supérieur à 1 (facteurs de séparation variant entre 3.35 et 106.35) pour tous les rapports en utilisant les systèmes ternaires étudiés.

Les facteurs de séparation expérimentaux S_{exp} sont tracés en fonction de la fraction massique d'éthanol dans la phase aqueuse W_{2R} à T = 293.15 K et à pression atmosphérique. Ils sont représentés sur les **Figure V.15-16**.

Il est clair d'après le **Tableau V.4** que le DCM a le plus haut facteur de séparation, est égal à 106.35, et ceci a été confirmé par les résultats de A. Merzougui et col[2].

D_1 et D_2 sont les coefficients de distribution d'eau et d'éthanol respectivement. Pour calculer ces coefficients de distribution pour l'éthanol et l'eau nous avons utilisé les relations suivantes [3, 4]:

$$D_1 = \frac{w_{1e}}{w_{1r}}$$

$$D_2 = \frac{w_{2e}}{w_{2r}}$$

Le facteur de séparation a été calculé à partir des coefficients de séparations, en utilisant la formule suivante [5, 6]:

$$S = \frac{w_{1e} w_{2r}}{w_{1r} w_{2e}}$$

w_{1e} et w_{2e} sont respectivement les fractions massiques d'eau et de l'éthanol dans la phase organique, par contre w_{1r} et w_{2r} sont respectivement les fractions massiques de l'eau et de l'éthanol dans la phase aqueuse. Les coefficients de distribution pour tous les systèmes ternaires, qui ont été étudiés, n'étaient également pas constants pour l'ensemble des compositions de la région à deux phases, et ceci confirme que l'extraction d'éthanol par ces solvants est possible.

La distribution et les coefficients de séparation pour les systèmes chimiques examinés ont été présentés dans le **Tableau V.4.**

| Systemes | D_1 | D_2 | S |
|---------------------------|--------|--------|----------|
| Eau + Ethanol +DDE | 0,0253 | 0,7859 | 31,1139 |
| | 0,0289 | 0,9664 | 33,4054 |
| | 0,0872 | 0,9403 | 10,7812 |
| | 0,131 | 0,9764 | 7,4524 |
| | 0,2701 | 0,9141 | 3,3848 |
| Eau + Ethanol +DCM | 0,0060 | 0,6439 | 106,3517 |
| | 0,0179 | 0,7649 | 42,7535 |
| | 0,0417 | 0,8338 | 20,0133 |
| | 0,0474 | 0,8108 | 17,0972 |
| | 0,0856 | 0,8822 | 10,3074 |

| | | | |
|--|--------|--------|---------|
| | 0,1801 | 1,0415 | 5,7835 |
| | 0,2882 | 1,093 | 3,7923 |
| | 0,3430 | 1,1497 | 3,3519 |
| Eau + Ethanol +CHCl₃ | 0,0115 | 0,4576 | 39,7087 |
| | 0,0163 | 0,5256 | 32,1510 |
| | 0,0190 | 0,5031 | 26,5211 |
| | 0,0300 | 0,5911 | 19,6980 |
| | 0,0429 | 0,6067 | 14,1350 |
| | 0,0695 | 0,6271 | 9,0216 |
| | 0,1699 | 0,7184 | 4,2288 |

Tableau V.4: Coefficients de distribution des systèmes l'eau + éthanol + solvants (DEE, DCM ou CHCl₃) à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.1.3. Corrélations d'Othmer-Tobias et Hand

les corrélations d'Othmer-Tobias [7, 8] et Hand [9] ont été utilisées pour confirmer la fiabilité des données expérimentales, pour les différents solvants utilisés (DEE, DCM ou CHCl₃) selon les équations suivantes :

$$\ln \frac{K_{12}}{K_{13}} = a_1 + b_1 \ln \frac{K_{23}}{K_{13}} \quad (2)$$

$$\ln \frac{K_{12}}{K_{13}} = a_2 + b_2 \ln \frac{K_{23}}{K_{13}} \quad (3)$$

Les coefficients de corrélation linéaires d'Othmer-Tobias et Hand pour les différents solvants utilisés (DEE, DCM ou CHCl₃) sont présentés dans le **Tableau V.5**

| Système ternaire | Corrélation d'Othmer-Tobias | | | Corrélation de Hand | | |
|--|-----------------------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|
| | a ₁ | b ₁ | R ² | a ₂ | b ₂ | R ² |
| Eau + Ethanol + DEE | -0,07263 | 0,81668 | 0,9969 | 0,00271 | 1,07315 | 0,99624 |
| Eau + Ethanol + DCM | -0,51613 | 0,40569 | 0,98763 | 1,14743 | 2,16722 | 0,98178 |
| Eau + Ethanol +CHCl₃ | 0,68359 | 0,93329 | 0,98418 | -0,67466 | 1,09396 | 0,99391 |

Tableau V.5: Coefficients des corrélations d'OthmeróTobias, Hand et facteur de régression pour {Eau+ Ethanol + (DEE, DCM ou CHCl₃)}.

On montre les courbes d'Othmer-Tobias et Hand dans les **Figures V.4-5.**

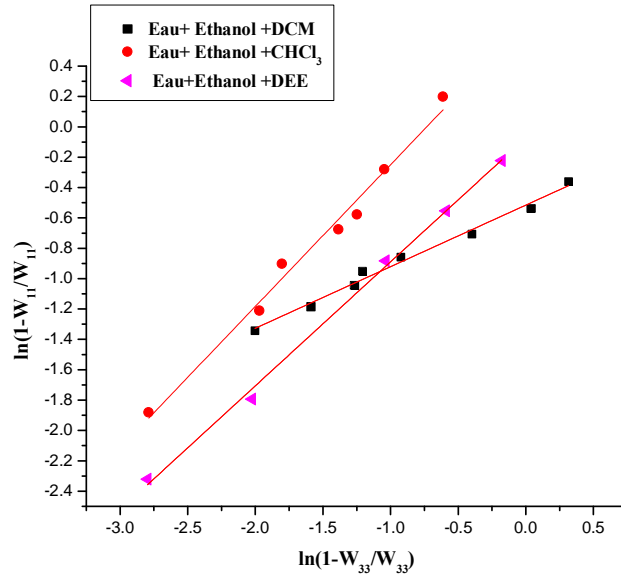


Figure V.4 : Corrélations de Othmer-Tobias pour {Eau + Ethanol + (DCM, DEE ou CHCl₃)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

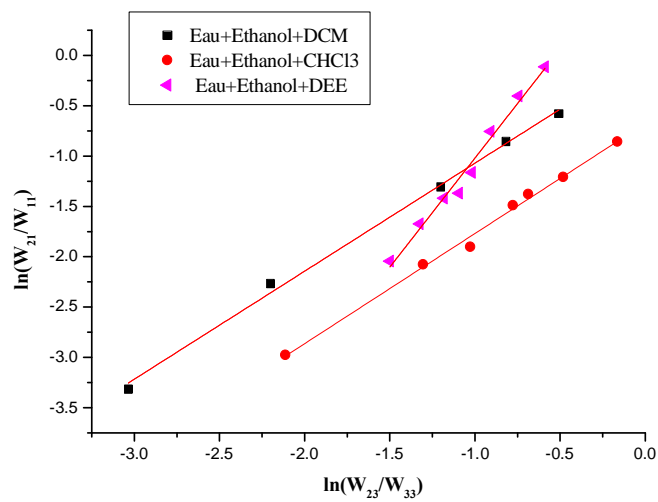


Figure V.5 : Corrélations de Hand pour {Eau + éthanol + (DCM, DEE ou CHCl_3)} à $T = 293,15 \text{ K}$ et à pression atmosphérique.

Les lignes droites résultant des corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand pour chaque solvant; ainsi que les coefficients de régression (R^2), qui sont entre 0,98 et 0,99 confirmant la fiabilité des conodales expérimentalement mesurées.

V.2.2. Séparation du mélange {Eau + Ethanol} à l'aide des solvants mixtes (DEE+ DCM), (DEE+ CHCl_3).

Les compositions des mélanges utilisées pour construire les courbes de solubilité des systèmes quaternaires {l'eau +éthanol + solvant mixte (DCM+DEE)} à $T = 293.15 \text{ K}$ et à pression atmosphérique ont été examinées et présentées dans le **Tableau S1**. Aussi, les diagrammes de phase LLE des systèmes quaternaires {l'eau +éthanol + solvant mixte (CHCl_3 +DEE)} sont présentés dans le **Tableau S2**. A partir des tableaux S1 et S2 on peut illustrer les courbes d'étalonnages représentées sur les **Figures IV. 4-12**. L'erreur maximale calculée pour les fractions massiques était de l'ordre de ± 0.0002 et celle de la température est de $\pm 0.1 \text{ K}$.

Les données des conodales des systèmes quaternaire (l'eau +éthanol + solvant mixte (DCM+DEE)) ont été obtenues expérimentalement à la même température $T = 293.15 \text{ K}$. A partir des résultats listés dans les **Tableaux V.6-10**, on a construit les digrammes triangulaires qui sont présentés sur les **Figures V.6-10**.

Pour les systèmes quaternaires {Eau + éthanol + solvant mixte (CHCl_3 +DEE)}, les résultats obtenus sont montrés dans les **Tableaux V.11-14**, on a construit les digrammes triangulaires qui sont présentés sur les **Figures V.11-14**.

Deux indices de réfraction pour les courbes d'étalonnage de composition ont été déterminés pour les systèmes quaternaires {Eau +éthanol + solvant mixte (DCM+DEE) ou (CHCl_3 +DEE)}. Une fois que l'on a connu les courbes d'étalonnage, les compositions des mélanges correspondant les conodales ont été évaluées.

Comme le montre les **Figures V.6-14**, seulement une paire liquide (Eau + solvant mixte (DCM+DEE) ou (CHCl_3 +DEE)) est hétérogène et deux paires liquides (Ethanol + eau ou solvant mixte ((DCM+DEE) ou (CHCl_3 +DEE)) sont homogènes. Ceci indique que tous les systèmes quaternaires examinés sont de type-1 d'après Treybal [1].

V.2.2.1.1. Eau – Ethanol – Solvant mixte (0% DCM +100%DEE).

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

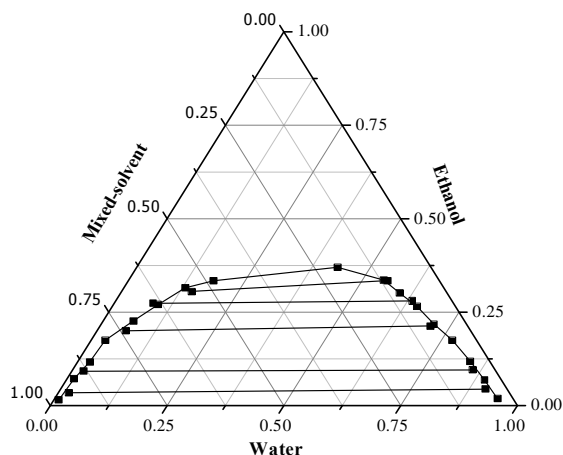


Figure V.6 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau+ éthanol +solvant mixte (0% DCM + 100% DEE)} à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|---|--------|--------|----------------|-----------------|--------|--------|----------------|
| z 1 | z 2 | z 3 | n _D | z 1 | z 2 | z 3 | n _D |
| Eau + Ethanol + 0% DCM, 100% DEE | | | | | | | |
| 0,9106 | 0,0439 | 0,0455 | 1,338 | 0,023 | 0,0345 | 0,9425 | 1,364 |
| 0,8573 | 0,0951 | 0,0476 | 1,34 | 0,0248 | 0,0919 | 0,8833 | 1,3625 |
| 0,7074 | 0,2129 | 0,0797 | 1,345 | 0,0617 | 0,2002 | 0,7381 | 1,36 |
| 0,635 | 0,2802 | 0,0848 | 1,347 | 0,0832 | 0,2736 | 0,6432 | 1,3585 |
| 0,5554 | 0,3343 | 0,1103 | 1,3505 | 0,15 | 0,3056 | 0,5444 | 1,357 |

Tableau V.6:Données expérimentales des conodales (fractions massiques) pour {Eau + éthanol + solvant mixte (0% DCM + 100% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.2.1.2.Eau – Ethanol –Solvant mixte (25% DCM +75%DEE).

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

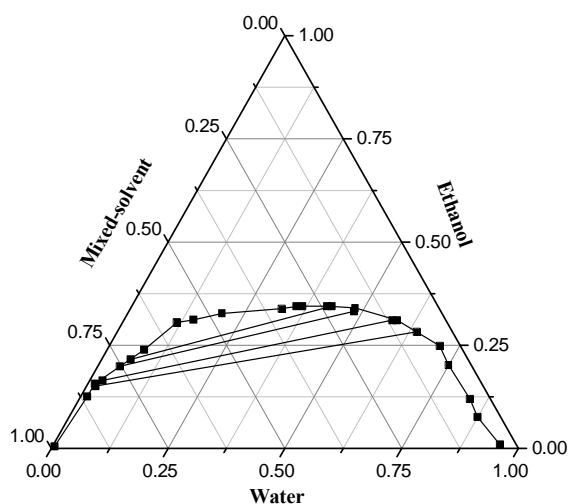


Figure V.7 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau+ éthanol + solvant mixte (25% DCM + 75% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|---|--------|--------|----------------|-----------------|--------|--------|----------------|
| z 1 | z 2 | z 3 | n _D | z 1 | z 2 | z 3 | n _D |
| Eau + Ethanol + 25% DCM, 75% DEE | | | | | | | |
| 0,6405 | 0,2826 | 0,0769 | 1,3533 | 0,0194 | 0,151 | 0,8296 | 1,3728 |
| 0,5745 | 0,311 | 0,1145 | 1,357 | 0,0275 | 0,1646 | 0,8079 | 1,3725 |
| 0,4822 | 0,332 | 0,1858 | 1,362 | 0,0479 | 0,1991 | 0,753 | 1,3722 |
| 0,4284 | 0,3447 | 0,2269 | 1,3645 | 0,0621 | 0,2155 | 0,7224 | 1,3715 |

Tableau V.7:Données expérimentales des conodales (fractions massiques) pour {Eau + éthanol + solvant mixte} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.2.1.3.Eau – Ethanol – Solvant mixte (50% DCM +50%DEE).

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

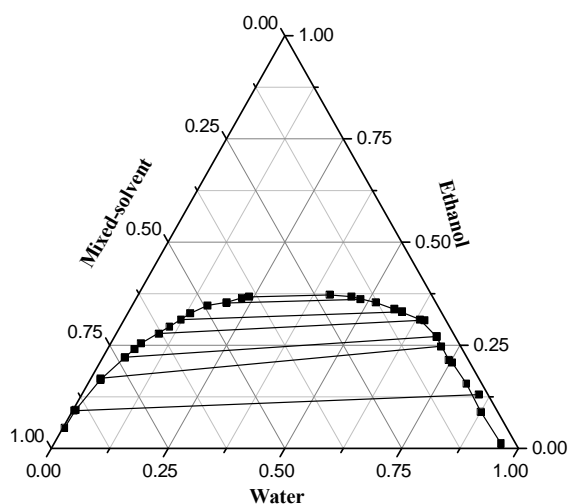


Figure V.8:Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau+ éthanol + solvant mixte (50% DCM + 50% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|---|--------|--------|----------------|-----------------|--------|--------|----------------|
| z 1 | z 2 | z 3 | n _D | z 1 | z 2 | z 3 | n _D |
| Eau + Ethanol + 50% DCM, 50% DEE | | | | | | | |
| 0,8498 | 0,1302 | 0,02 | 1,3435 | 0,003 | 0,091 | 0,906 | 1,3815 |
| 0,7104 | 0,2476 | 0,042 | 1,352 | 0,0199 | 0,1702 | 0,8099 | 1,3808 |
| 0,6902 | 0,2712 | 0,0386 | 1,3535 | 0,0469 | 0,2209 | 0,7322 | 1,38 |
| 0,6434 | 0,3107 | 0,0459 | 1,3555 | 0,0908 | 0,2782 | 0,631 | 1,3777 |
| 0,586 | 0,331 | 0,083 | 1,357 | 0,1212 | 0,312 | 0,5668 | 1,3765 |
| 0,4814 | 0,3613 | 0,1573 | 1,361 | 0,1988 | 0,3525 | 0,4487 | 1,3735 |

Tableau V.8:Données expérimentales des conodales (fractions massiques) pour {Eau + Ethanol + solvant mixte (50 %DCM+ 50% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.2.1.4.Eau – Ethanol – Solvant mixte (75% DCM +25%DEE):

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

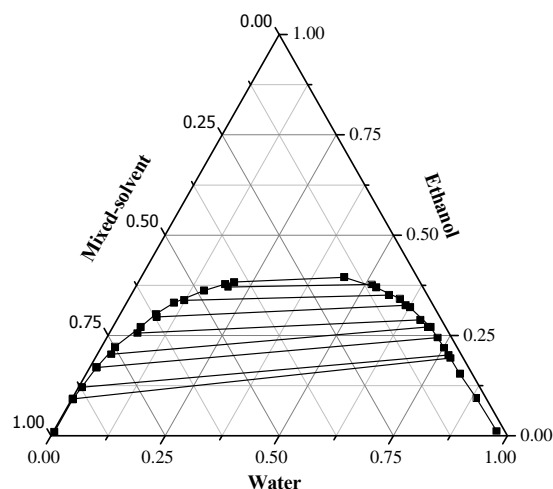


Figure V.9:Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau+ éthanol + solvant mixte (75% DCM + 25% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|---|--------|--------|----------------|-----------------|--------|--------|----------------|
| z 1 | z 2 | z 3 | n _D | z 1 | z 2 | z 3 | n _D |
| Eau + Ethanol + 75% DCM, 25% DEE | | | | | | | |
| 0.7781 | 0.1936 | 0.0283 | 1.348 | 0.0021 | 0.0915 | 0.9064 | 1.395 |
| 0.7702 | 0.2015 | 0.0283 | 1.3485 | 0.0064 | 0.1208 | 0.8728 | 1.3935 |
| 0.7248 | 0.2443 | 0.0309 | 1.3515 | 0.0142 | 0.1701 | 0.8157 | 1.391 |
| 0.6902 | 0.2712 | 0.0386 | 1.3538 | 0.0302 | 0.2031 | 0.7667 | 1.389 |
| 0.6652 | 0.2889 | 0.0459 | 1.355 | 0.0611 | 0.2558 | 0.6831 | 1.3855 |
| 0.6134 | 0.3255 | 0.0611 | 1.3578 | 0.0829 | 0.2962 | 0.6209 | 1.3828 |
| 0.5652 | 0.3506 | 0.0842 | 1.3595 | 0.1236 | 0.3374 | 0.539 | 1.3795 |
| 0.5138 | 0.377 | 0.1092 | 1.3613 | 0.2022 | 0.371 | 0.4268 | 1.3758 |

Tableau V.9:Données expérimentales des conodales (fractions massiques) pour {Eau + éthanol + solvant mixte (75% DCM+ 25% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.2.1.5.Eau – Ethanol – Solvant mixte (100% DCM +0%DEE).

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

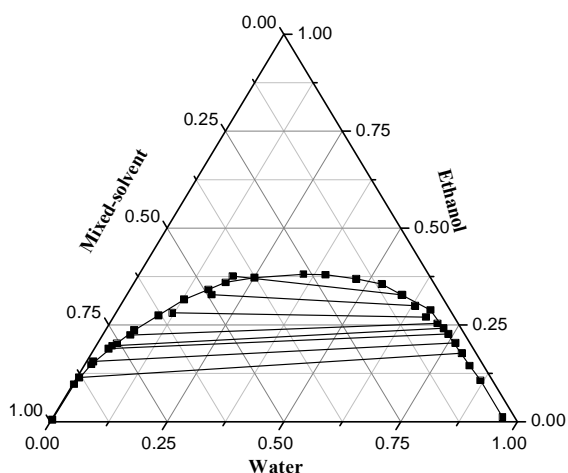


Figure V.10:Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau+ éthanol + solvant mixte (100% DCM + 0% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.(-■-) Données des conodales expérimentale.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|---|--------|--------|----------------|-----------------|--------|--------|----------------|
| ϕ 1 | ϕ 2 | ϕ 3 | n _D | ϕ 1 | ϕ 2 | ϕ 3 | n _D |
| Eau + Ethanol + 100% DCM, 0% DEE | | | | | | | |
| 0,7928 | 0,1772 | 0,03 | 1,3455 | 0,0048 | 0,1141 | 0,8811 | 1,4105 |
| 0,7658 | 0,2037 | 0,0305 | 1,3475 | 0,0137 | 0,1558 | 0,8305 | 1,4065 |
| 0,7393 | 0,2268 | 0,0339 | 1,3497 | 0,0308 | 0,1891 | 0,7801 | 1,401 |
| 0,7212 | 0,2415 | 0,0373 | 1,351 | 0,0342 | 0,1958 | 0,77 | 1,4 |
| 0,7022 | 0,2538 | 0,044 | 1,3523 | 0,0601 | 0,2239 | 0,716 | 1,3953 |
| 0,6697 | 0,2699 | 0,0604 | 1,3545 | 0,1206 | 0,2811 | 0,5983 | 1,3865 |
| 0,6311 | 0,2999 | 0,069 | 1,356 | 0,1819 | 0,3278 | 0,4903 | 1,3805 |
| 0,5895 | 0,3273 | 0,0832 | 1,3575 | 0,2022 | 0,3763 | 0,4215 | 1,377 |

Tableau V.10:Données expérimentales des conodales (fractions massiques) pour {Eau + éthanol + solvant mixte (100% DCM + 0% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.2.1.6.Eau – Ethanol – Solvant mixte (25% CHCl₃ +75%DEE) :

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

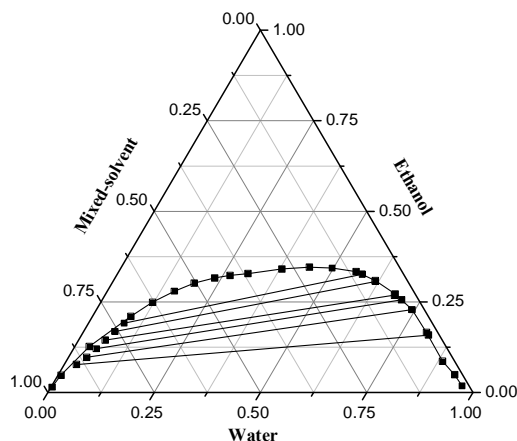


Figure V.11:Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau+ éthanol + solvant mixte (25% CHCl₃ + 75% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.(-■-) Données expérimentales des conodales.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|--|--------|--------|----------------|-----------------|--------|--------|----------------|
| ϕ 1 | ϕ 2 | ϕ 3 | n _D | ϕ 1 | ϕ 2 | ϕ 3 | n _D |
| Eau + Ethanol + 25% CHCl₃, 75% DEE | | | | | | | |
| 0,8161 | 0,1579 | 0,026 | 1.346 | 0,0295 | 0,0767 | 0,8938 | 1.3722 |
| 0,7418 | 0,2286 | 0,0296 | 1.3505 | 0,043 | 0,097 | 0,86 | 1.372 |
| 0,7047 | 0,2556 | 0,0397 | 1.353 | 0,0532 | 0,1206 | 0,8262 | 1.3718 |
| 0,6811 | 0,2691 | 0,0498 | 1.355 | 0,063 | 0,1445 | 0,7925 | 1.3716 |
| 0,6169 | 0,3063 | 0,0768 | 1.358 | 0,0734 | 0,1679 | 0,7587 | 1.3715 |
| 0,5764 | 0,3265 | 0,0971 | 1.36 | 0,0835 | 0,1915 | 0,725 | 1.3714 |

Tableau V.11:Données expérimentales des conodales (fractions massiques) pour {Eau + éthanol + solvant mixte (25% CHCl₃+ 75% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.2.1.7. Eau – Ethanol –Solvant mixte (50% CHCl₃ +50%DEE)

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

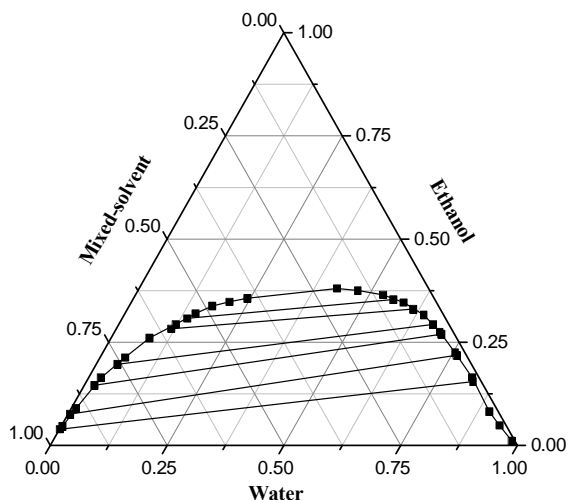


Figure V.12 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau+ éthanol + solvant mixte (50% CHCl₃ + 50% DEE)}à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.(- ■-) Données expérimentales des conodales.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|--|--------|--------|----------------|-----------------|--------|--------|----------------|
| z 1 | z 2 | z 3 | n _D | z 1 | z 2 | z 3 | n _D |
| Eau + Ethanol + 50% CHCl₃, 50% DEE | | | | | | | |
| 0,8278 | 0,1546 | 0,0176 | 1.3454 | 0,001 | 0,0389 | 0,9601 | 1.3897 |
| 0,7603 | 0,2187 | 0,021 | 1.3495 | 0,0043 | 0,0757 | 0,92 | 1.389 |
| 0,7029 | 0,2694 | 0,0277 | 1.353 | 0,0223 | 0,1455 | 0,8322 | 1.3855 |
| 0,6725 | 0,293 | 0,0345 | 1.3545 | 0,0456 | 0,1965 | 0,7579 | 1.3835 |
| 0,6117 | 0,3302 | 0,0581 | 1.3575 | 0,1173 | 0,2826 | 0,6001 | 1.3795 |
| 0,5577 | 0,3538 | 0,0885 | 1.3595 | 0,1402 | 0,3078 | 0,552 | 1.378 |

Tableau V.12:Données expérimentales des conodales (fractions massiques) pour {Eau + éthanol + solvant mixte (50% CHCl₃+ 50% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.2.1.8.Eau – Ethanol –solvant mixte (75% CHCl₃ +25%DEE)

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

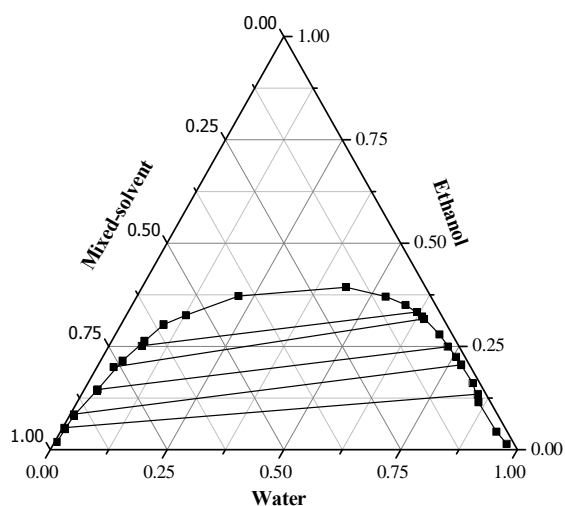


Figure V.13:Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau+ éthanol +solvant mixte (75% CHCl₃ + 25% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|--|--------|--------|----------------|-----------------|--------|--------|----------------|
| ϕ 1 | ϕ 2 | ϕ 3 | n _D | ϕ 1 | ϕ 2 | ϕ 3 | n _D |
| Eau + Ethanol + 75% CHCl₃, 25% DEE | | | | | | | |
| 0,8481 | 0,1343 | 0,0176 | 1.3445 | 0,0038 | 0,053 | 0,9432 | 1.4105 |
| 0,7772 | 0,2052 | 0,0176 | 1.349 | 0,0075 | 0,0857 | 0,9068 | 1.4075 |
| 0,7265 | 0,2492 | 0,0243 | 1.352 | 0,0288 | 0,1457 | 0,8255 | 1.401 |
| 0,6421 | 0,3167 | 0,0412 | 1.3565 | 0,0353 | 0,2003 | 0,7644 | 1.3982 |
| 0,6185 | 0,3335 | 0,048 | 1.358 | 0,0704 | 0,2516 | 0,678 | 1.3932 |

Tableau V.13:Données expérimentales des conodales (fractions massiques) pour {Eau + éthanol + solvant mixte (75% CHCl₃+ 25% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.2.1.9.Eau – Ethanol – Solvant mixte (100% CHCl₃ +0%DEE).

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

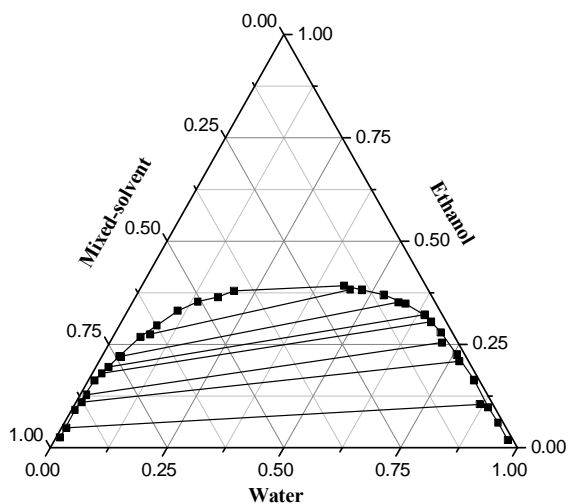


Figure V.14:Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau+ éthanol + solvant mixte (100% CHCl₃ + 0% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales.

| Phase aqueuse | | | | Phase organique | | | |
|--|--------|--------|----------------|-----------------|--------|--------|----------------|
| ϕ 1 | ϕ 2 | ϕ 3 | n _D | ϕ 1 | ϕ 2 | ϕ 3 | n _D |
| Eau + Ethanol + 100% CHCl₃, 0% DEE | | | | | | | |
| 0,8678 | 0,1049 | 0,0273 | 1.3426 | 0,01 | 0,048 | 0,942 | 1.4325 |
| 0,7708 | 0,2093 | 0,0199 | 1.3492 | 0,0126 | 0,11 | 0,8774 | 1.4265 |
| 0,7116 | 0,2548 | 0,0336 | 1.3527 | 0,0135 | 0,1282 | 0,8583 | 1.424 |
| 0,6631 | 0,305 | 0,0319 | 1.3555 | 0,0199 | 0,1803 | 0,7998 | 1.417 |
| 0,6407 | 0,3224 | 0,0369 | 1.357 | 0,0275 | 0,1956 | 0,7769 | 1.4148 |
| 0,5697 | 0,3521 | 0,0782 | 1.36 | 0,0396 | 0,2208 | 0,7396 | 1.4108 |

0,4509 0,3828 0,1663 1.3665 0,0766 0,275 0,6484 1.4027

Tableau V.14:Données expérimentales des conodales (fractions massiques) pour {Eau + éthanol + solvant mixte (100% CHCL3 + 0% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

V.2.2.2.1.Coefficient de distribution et facteur de séparation

La séparation du mélange {eau + éthanol} grâce à l'utilisation des solvants mixtes est étudiée. La **Figure V.15-16** présente les coefficients de séparation obtenus pour chaque solvant mixte à 298,15K.

V.2.2.2.1.1 Eau – Ethanol –Solvant mixte (DCM+DEE)

Les coefficients de distribution (D1) et (D2) et le facteur de séparation S des systèmes Eau ó Ethanol ósolvant mixte (DCM+DEE) sont présentés sur le **Tableau V.15.**

| Systèmes quaternaires | S | D ₁ | D ₂ |
|---|----------|----------------|----------------|
| Eau + Ethanol + 0% DCM, 100% DEE | 33.4054 | 0.0253 | 0.7859 |
| | 31.1139 | 0.0289 | 0.9664 |
| | 10.7812 | 0.0872 | 0.9403 |
| | 7.4524 | 0.131 | 0.9764 |
| | 3.3848 | 0.2701 | 0.9141 |
| Eau + Ethanol + 25% DCM, 75% DEE | 17.641 | 0.0303 | 0.5343 |
| | 11.0567 | 0.0479 | 0.5293 |
| | 6.031 | 0.0993 | 0.5991 |
| | 4.3128 | 0.1450 | 0.6252 |
| Eau + Ethanol + 50% DCM, 50% DEE | 197.9821 | 0.0035 | 0.6989 |
| | 24.5391 | 0.0280 | 0.6874 |
| | 11.9869 | 0.0680 | 0.8145 |

| | | | |
|---|----------|--------|--------|
| | 6.3447 | 0.1411 | 0.8954 |
| | 4.5574 | 0.2068 | 0.9426 |
| | 2.3625 | 0.4130 | 0.9756 |
| Eau + Ethanol + 75% DCM, 25% DEE | 175.1184 | 0.0027 | 0.4726 |
| | 72.1465 | 0.0083 | 0.5995 |
| | 35.5394 | 0.0196 | 0.6963 |
| | 17.1154 | 0.0438 | 0.7489 |
| | 9.6397 | 0.0919 | 0.8854 |
| | 6.7328 | 0.1351 | 0.9099 |
| | 4.3993 | 0.2187 | 0.9621 |
| | 2.5006 | 0.3935 | 0.9841 |
| Eau + Ethanol + 100% DCM, 0% DEE | 106.3517 | 0.006 | 0.6439 |
| | 42.7535 | 0.0179 | 0.7649 |
| | 20.0133 | 0.0417 | 0.8338 |
| | 17.0972 | 0.0474 | 0.8108 |
| | 10.3074 | 0.0856 | 0.8822 |
| | 5.7835 | 0.1801 | 1.0415 |
| | 3.7923 | 0.2882 | 1.093 |
| | 3.3519 | 0.343 | 1.1497 |

Tableau V.15:Données expérimentales du facteur de séparation et la distribution de coefficients (D_1 et D_2) de l'Eau - Ethanol - solvant mixte (DCM + DEE)

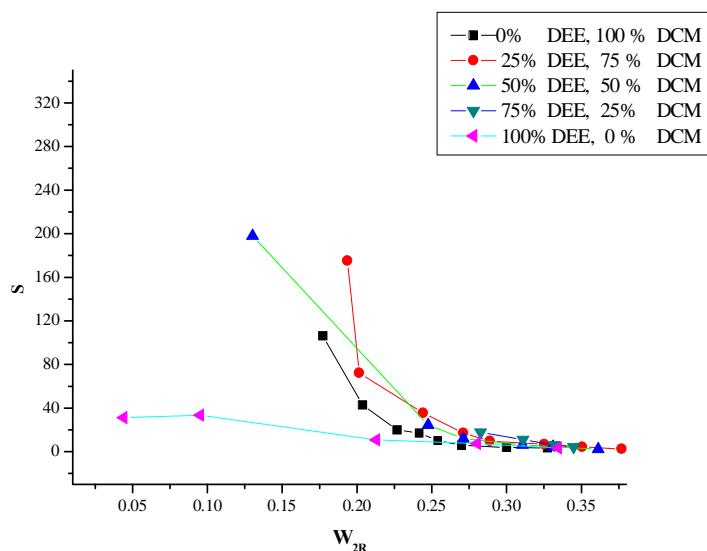


Figure V.15:Facteur de séparation S {Eau + éthanol + solvant mixte (DCM +DEE)}, en fonction de fraction massique de l'éthanol dans la phase aqueuse W_{2R} à $T=293,15K$ et à pression atmosphérique.

V.2.2.2.1.2 Eau – Ethanol –Solvant mixte (CHCl₃+DEE).

Les coefficients de distribution et le facteur de séparation S des systèmes {Eau +Ethanol +Solvant mixte (CHCl₃+DEE) sont présentés sur le **Tableau V.16**.

| Systèmes quaternaires | S | D ₁ | D ₂ |
|---|---------|----------------|----------------|
| Eau + Ethanol + 0% CHCl ₃ , 100% DEE | 33.4054 | 0.0253 | 0.7859 |
| | 31.1139 | 0.0289 | 0.9664 |
| | 10.7812 | 0.0872 | 0.9403 |
| | 7.4524 | 0.131 | 0.9764 |
| | 3.3848 | 0.2701 | 0.9141 |
| Eau + Ethanol + 25% CHCl ₃ , 75% DEE | 13.4380 | 0.0361 | 0.4858 |
| | 7.3200 | 0.0580 | 0.4243 |
| | 6.2500 | 0.0755 | 0.4718 |
| | 5.8053 | 0.0925 | 0.5370 |

| | | | |
|--|----------|--------|--------|
| | 4.6070 | 0.1190 | 0.5482 |
| | 4.0488 | 0.1449 | 0.5865 |
| Eau + Ethanol + 50% CHCl₃, 50% DEE | 208.2886 | 0.0012 | 0.2516 |
| | 61.2017 | 0.0057 | 0.3461 |
| | 17.0237 | 0.0317 | 0.5401 |
| | 9.8906 | 0.0678 | 0.6706 |
| | 4.4631 | 0.1918 | 0.8558 |
| | 3.4607 | 0.2514 | 0.8700 |
| Eau + Ethanol + 75% CHCl₃, 25% DEE | 88.0772 | 0.0045 | 0.3946 |
| | 43.2788 | 0.0097 | 0.4176 |
| | 14.7487 | 0.0396 | 0.5847 |
| | 11.5043 | 0.0550 | 0.6325 |
| | 6.6280 | 0.1138 | 0.7544 |
| Eau + Ethanol + 100% CHCl₃, 0% DEE | 39.7087 | 0.0115 | 0.4576 |
| | 32.1510 | 0.0163 | 0.5256 |
| | 26.5211 | 0.019 | 0.5031 |
| | 19.6980 | 0.03 | 0.5911 |
| | 14.1350 | 0.0429 | 0.6067 |
| | 9.0216 | 0.0695 | 0.6271 |
| | 4.2288 | 0.1699 | 0.7184 |

Tableau V.16:Données expérimentales du facteur de séparation et des coefficients de distribution (D_1 et D_2) du système {Eau - Ethanol - solvant mixte (CHCl₃+DEE)}.

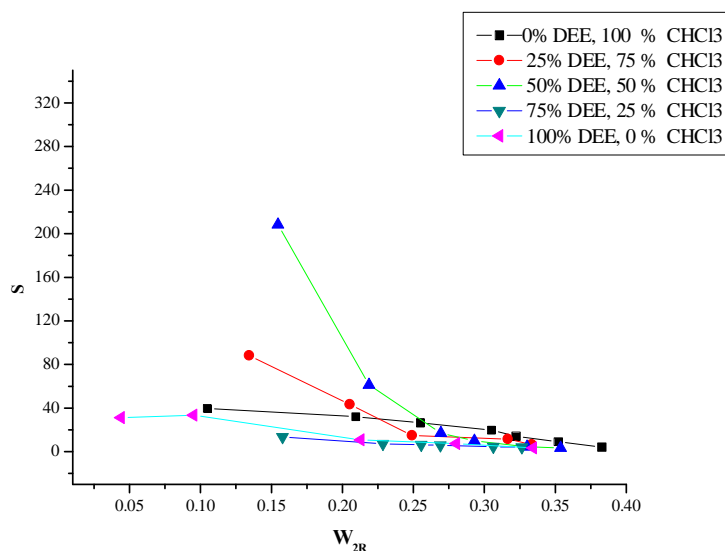


Figure V.16: Facteur de séparation S {Eau + éthanol + solvant mixte (CHCl_3 +DEE)}, en fonction de fraction massique de l'éthanol dans la phase aqueuse W_{2R} à $T=293,15$ K et à pression atmosphérique.

V.2.2.2.2. Corrélations d'Othmer-Tobias et Hand

La fiabilité des données expérimentales (droites d'équilibres ou Tie-line), est confirmée dans ce travail par deux corrélations à savoir, Othmer-Tobias et Hand. Les corrélations sont montrées sur les **Figures V.17-20**.

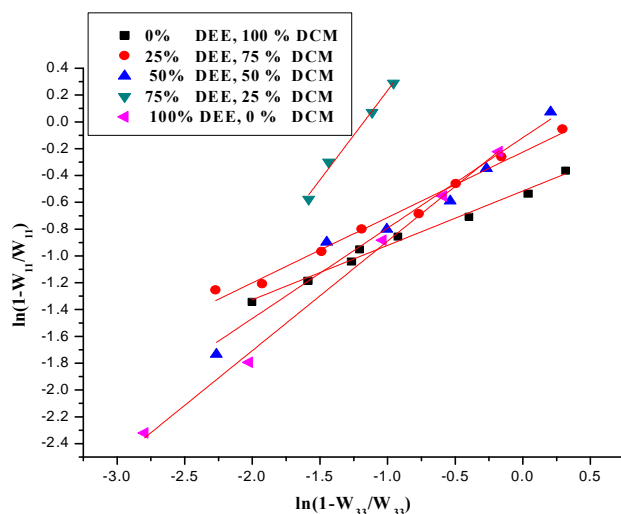


Figure V.17: Corrélations d'Othmer-Tobias pour {Eau + Ethanol + solvant mixte (DCM+DEE)} à $T = 293,15$ K et à la pression atmosphérique.

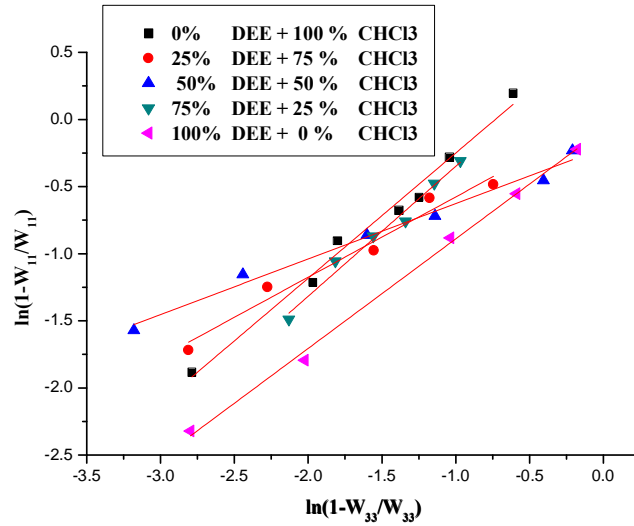


Figure V.18: Corrélations d'Othmer-Tobias pour le système {Eau + Ethanol + solvant mixte (CHCl₃+ DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

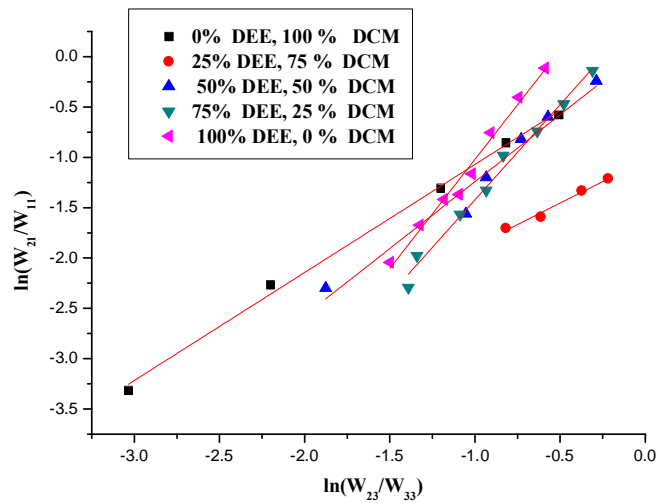


Figure V.19: Corrélations de Hand pour le système {Eau + Ethanol + solvant mixte (DCM+DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

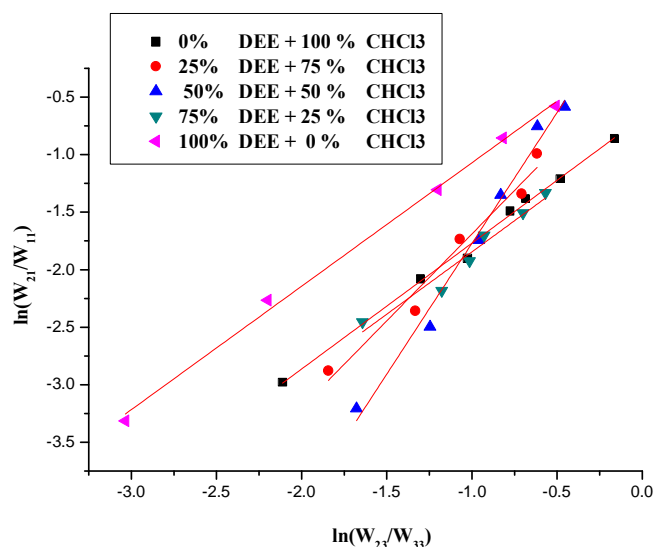


Figure V.20:Corrélations de Hand pour le système {Eau + Ethanol + solvant mixte (CHCl3+DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique.

Les coefficients de corrélations et les valeurs (R^2) ont été déterminées directement par le software ORIGIN 8.0 et qui sont rapportés dans les **Tableaux V.17-18**. Les facteurs des corrélations de régression (R^2) près de 1 suggèrent un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

| Solvant mixture | Othmer–Tobias corrélation | | | Hand corrélation | | |
|-------------------------|---------------------------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| | a_1 | b_1 | R^2 | a_2 | b_2 | R^2 |
| 25% DCM, 75% DEE | 1.56795 | 1.3339 | 0.98796 | -1.02669 | 0.8548 | 0.97796 |
| 50% DCM, 50% DEE | -0.11794 | 0.6742 | 0.95664 | 0.08946 | 1.33032 | 0.96035 |
| 75% DCM, 25% DEE | -0.22503 | 0.48759 | 0.98384 | 0.46931 | 1.89082 | 0.98663 |

Tableau V.17 : Coefficients de corrélations et facteur de régression de la corrélation de Hand et d'Othmer-Tobie.

| Solvant mixture | Othmer–Tobias corrélation | | | Hand corrélation | | |
|---------------------------|---------------------------|---------|--------|------------------|---------|---------|
| | a_1 | b_1 | R^2 | a_2 | b_2 | R^2 |
| 25% CHCl3, 75% DEE | 0.61953 | 0.96833 | 0.9771 | -0.76187 | 1.08313 | 0.94506 |

| | | | | | | |
|--------------------------------------|----------|---------|---------|----------|---------|---------|
| 50% CHCl₃, 50% DEE | -0.21334 | 0.41328 | 0.98087 | 0.5033 | 2.27371 | 0.98331 |
| 75% CHCl₃, 25% DEE | 0.02138 | 0.59818 | 0.96128 | -0.17768 | 1.51097 | 0.96436 |

Tableau V.18 : Coefficients de corrélations et facteur de régression de la corrélation de Hand et d'Othmer-Tobie.

V.2.3.Partie II : Modèle de corrélation et estimation des paramètres d'interaction binaire :

V.2.3.1.Mélanges ternaires

Pour prédire les données LLE en utilisant un modèle thermodynamique, les données expérimentales des conodales pour chaque système ternaire étaient corrélées par NRTL à T = 293.15 K. Dans cette étude, la valeur du paramètre non aléatoire du modèle NRTL a été fixé à = 0,2.

Les résultats de corrélation des données d'équilibres expérimentales pour les systèmes chimiques: {Eau + éthanol + (DCM, DEE ou CHCl₃)} sont présentés et comparés avec ceux issus de l'expérimentales, comme montré dans les **Figure V.21-23**, où on constate une très bonne concordance, la valeur de RMSE pour le modèle NRTL était de l'ordre de 2.01%, ce qui démontre la fiabilité des paramètres d'interaction estimés ainsi que la capacité des modèles NRTL. Les résultats sont montrés sur les figures suivantes :

V.2.3.1.1.Eau – Ethanol – Diéthyl éther:

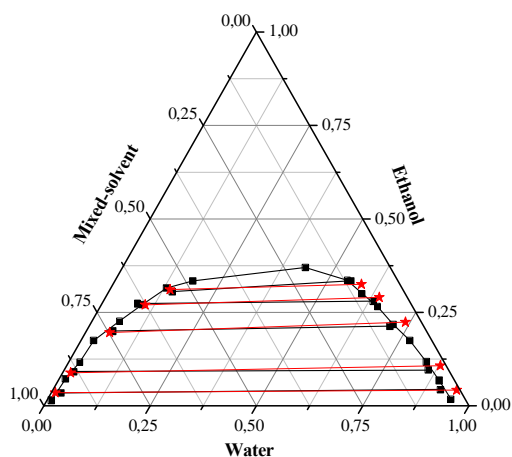


Figure V.21 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau + éthanol + DEE à $T = 293,15$ K et à pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentales; (- * -) Points NRTL calculés.

V.2.3.1.2.Eau – Ethanol – Dichlorométhane :

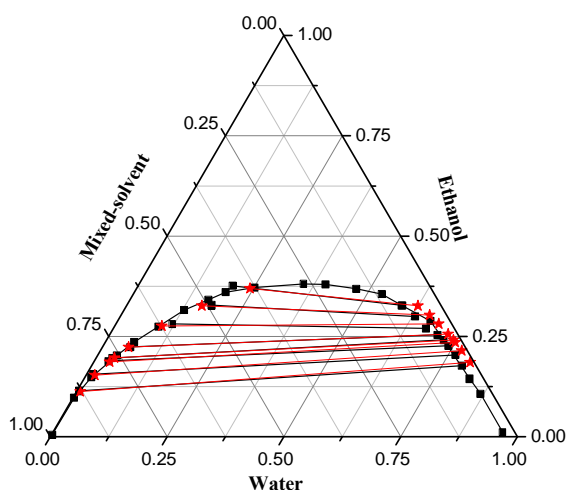


Figure V.22 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système eau + éthanol + DCM à $T = 293,15$ K et à pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentales; (- * -) Points NRTL calculés.

V.2.3.1.3.Eau – Ethanol – Chloroforme :

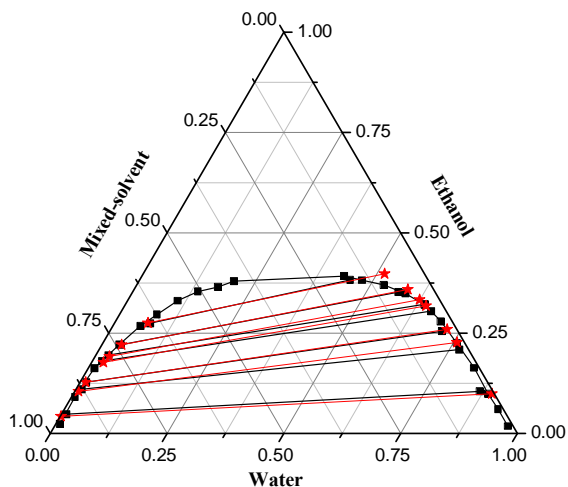


Figure V.23 : Données d'équilibre (courbe de miscibilité et conodales) du système eau + éthanol + CHCl₃ à T = 293,15 K et à pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentales; (- * -) Points NRTL calculés.

On montre dans le **Tableau V.19** les paramètres d'interaction binaire évalués pour le modèle NRTL. Ceux-ci ont été calculés en minimisant une fonction objective appropriée avec contrainte en utilisant l'algorithme génétique(AG). La fonction objective utilisée dans ce travail est la somme des erreurs entre les compositions expérimentales et calculées de tous les constituants sur l'ensemble entier des conodales et elle s'écrit comme suit :

$$\min F = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^n w_{ik}^j (x_{ik}^{cal}(j) - x_{ik}^{exp}(j))^2 \tag{4}$$

Tous les poids sont pris égaux à 1 dans l'équation précédente. La précision du modèle d'optimisation est déterminée en calculant la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne(RMSE), entre les données expérimentales et prédits, définie comme suit :

$$RMSE = \left[\frac{-F}{2mn} \right]^{0.5} \tag{5}$$

Où "m" et "n" sont respectivement le nombre total des conodales et des constituants [10].

| | | NRTL | | RMSE |
|----------------------------|--------|--------|---------------|------|
| i-j | Aij | Aji | | |
| Eau + Ethanol + DEE | | | | |
| 1-2 | 803.4 | -494.7 | 1.90% | |
| 1-3 | 1553.7 | 618.9 | | |
| 2-3 | -429.7 | 368.2 | | |
| Eau + Ethanol + DCM | | | | |
| 1-2 | 3480.4 | -522.9 | | |
| 1-3 | 2034.9 | 1750.9 | 1.58 % | |
| 2-3 | -200.5 | 3371 | | |

| Eau + Ethanol +CHCl3 | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|
| 1-2 | 2249.6 | -381.8 | |
| 1-3 | 1888.5 | 1248.3 | 2.01 % |
| 2-3 | -45.6 | 1745 | |

Tableau V.19 : Valeurs des paramètres d'interactions et RMSE des systèmes {Eau + Ethanol + (DEE, DCM ou CHCl₃)}.

V.2.3.2. Mélanges quaternaires

Les résultats de corrélation des données d'équilibres expérimentales pour les systèmes chimiques: {Eau + éthanol + (DCM+DEE ou CHCl₃+ DEE)} sont présentés et comparés avec ceux issus de l'expérimentales, comme montré dans les **Figure V.24-32**, où on constate une très bonne concordance, la valeur de RMSE pour le modèle NRTL était de l'ordre de 2.01%, ce qui confirme la fiabilité des paramètres d'interaction estimés ainsi que la capacité des modèles NRTL. Les résultats sont montrés sur les figures suivantes :

V.2.3.2.1.Eau – Ethanol – Solvant mixte (0% DCM +100%DEE).

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

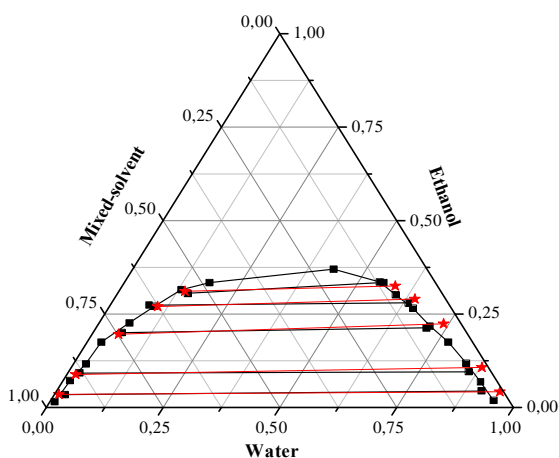


Figure V.24 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau + éthanol + solvant mixte (0% DCM + 100% DEE)} à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales; (-★-) Points NRTL calculés.

V.2.3.2.2. Eau – Ethanol – Solvant mixte (25% DCM +75%DEE).

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

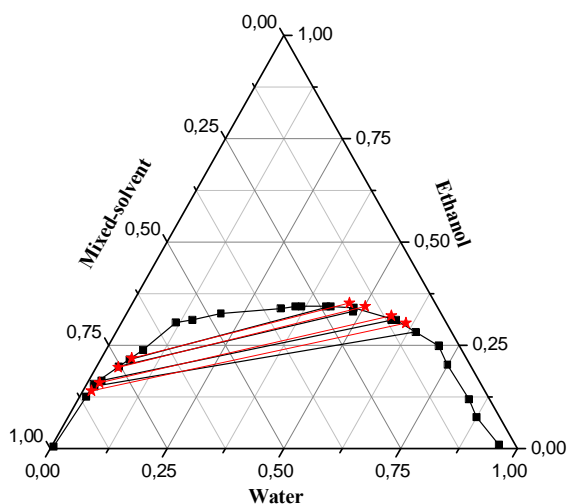


Figure V.25 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau + éthanol + solvant mixte (25% DCM + 75% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales; (- * -) Points NRTL calculés.

V.2.3.2.3 Eau – Ethanol – Solvant mixte (50% DCM +50%DEE).

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

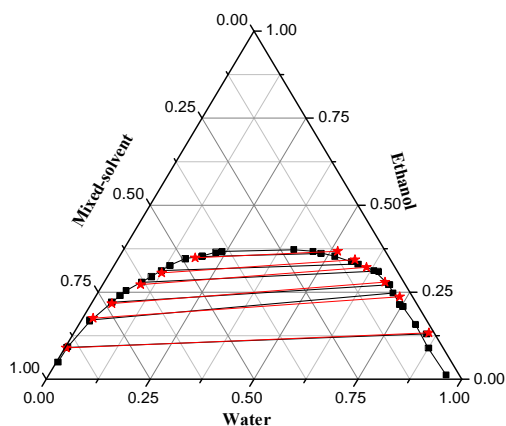


Figure V.26: Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau + éthanol + solvant mixte (50% DCM + 50% DEE)} à $T = 293,15$ K et à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales; (-★-) Points NRTL calculés.

V.2.3.2.4 Eau – Ethanol – Solvant mixte (75% DCM +25%DEE):

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

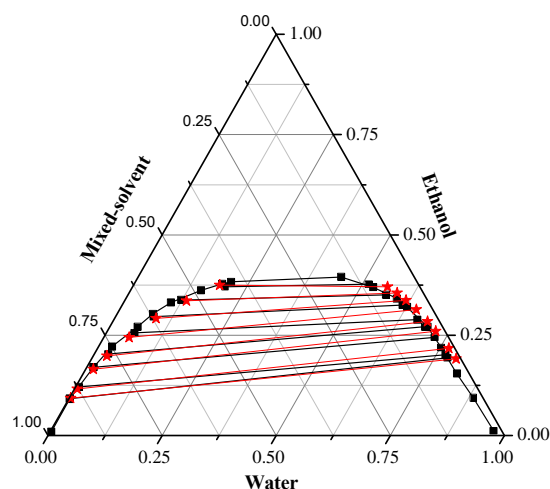


Figure V.27: Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau + éthanol + solvant mixte (75% DCM + 25% DEE)} à $T = 293,15$ K et à pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (-★-) Points NRTL calculés.

V.2.3.2.5 Eau – Ethanol – Solvant mixte (100% DCM +0%DEE).

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

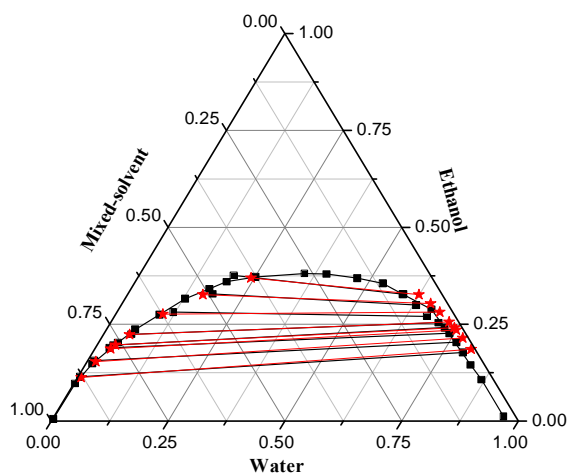


Figure V.28: Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau + éthanol + solvant mixte (100% DCM + 0% DEE)} à $T = 293,15$ K et à pression atmosphérique. (-■-) Données des conodales expérimentale; (-★-) Points NRTL calculés.

V.2.3.2.6 Eau – Ethanol – Solvant mixte (25% CHCl_3 +75%DEE) :

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

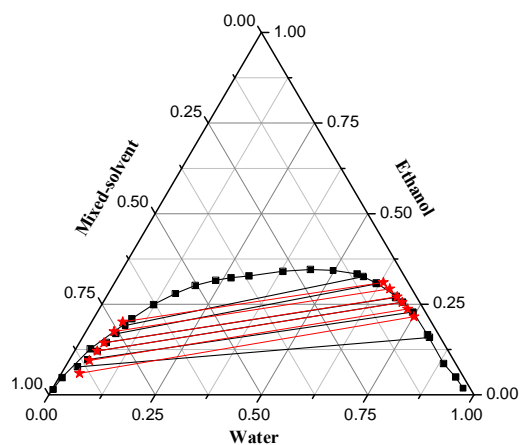


Figure V.29: Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau + éthanol + solvant mixte (25% CHCl_3 + 75% DEE)} à $T = 293,15$ K et à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales; (-★-) Points NRTL calculés.

V.2.3.2.7 Eau – Ethanol –Solvant mixte (50% CHCl_3 +50%DEE)

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

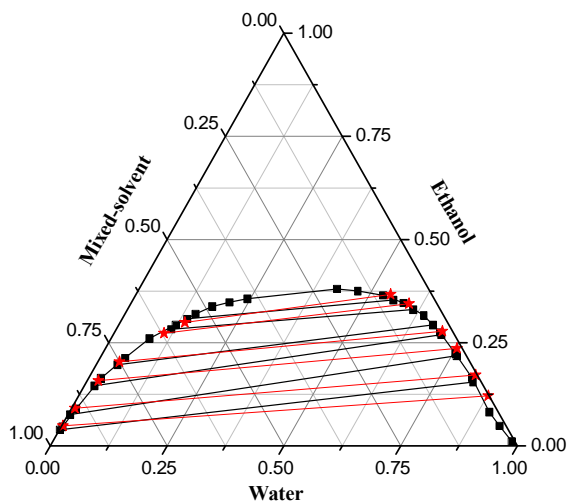


Figure V.30 : Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau + éthanol + solvant mixte (50% CHCl_3 + 50% DEE)} à $T = 293,15 \text{ K}$ et à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales; (-★-) Points NRTL calculés.

V.2.3.2.8 Eau – Ethanol –solvant mixte (75% CHCl_3 +25%DEE)

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

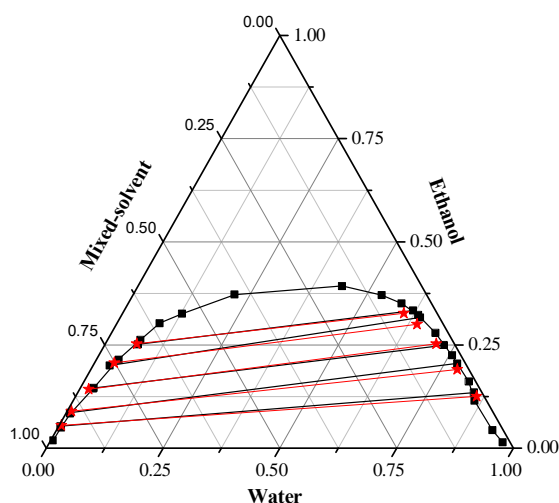


Figure V.31: Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau + éthanol + solvant mixte (75% CHCl_3 + 25% DEE)} à $T = 293,15 \text{ K}$ et à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales; (-★-) Points NRTL calculés.

V.2.3.2.9 Eau – Ethanol – Solvant mixte (100% CHCl₃ +0%DEE).

Les résultats sont montrés dans le tableau et sur la figure suivante :

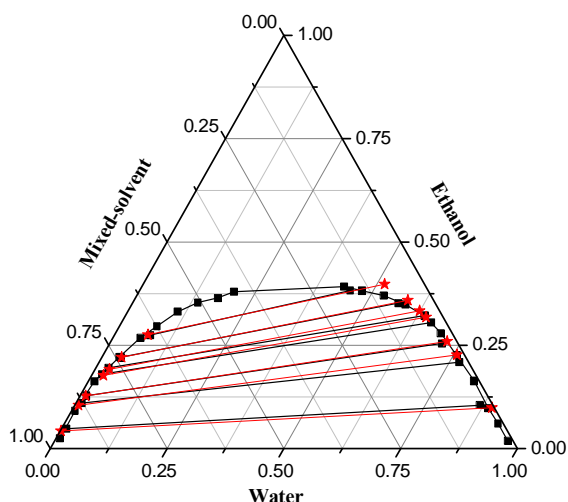


Figure V.32: Données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système {Eau + éthanol + solvant mixte (100% CHCl₃ + 0% DEE)} à T = 293,15 K et à pression atmosphérique. (-■-) Données expérimentales des conodales; (- * -) Points NRTL calculés.

Les **Tableaux V.20-21** présentent les données d'équilibre qui sont obtenus expérimentalement et de celles obtenus par l'étude prédictive qui est basée sur la détermination des paramètres d'interaction binaire des systèmes étudiés.

| | | NRTL | | RMSE |
|---|-----------------|-----------------|---------------|------|
| i-j | A _{ij} | A _{ji} | | |
| Eau + Ethanol + 0% DCM, 100% DEE | | | | |
| 1-2 | 803,4 | -494,7 | | |
| 1-3 | 1553,7 | 618,9 | 1.90% | |
| 2-3 | -429,7 | 368,2 | | |
| Eau + Ethanol + 25% DCM, 75% DEE | | | | |
| 1-2 | -195,7 | -624 | | |
| 1-3 | 1606,7 | 1529,7 | 1.09 % | |

| | | | |
|---|--------|--------|--------|
| 2-3 | -535,4 | -457 | |
| Eau + Ethanol + 50% DCM, 50% DEE | | | |
| 1-2 | 2786,2 | -536,7 | |
| 1-3 | 1580,2 | 2197,1 | 1.01 % |
| 2-3 | -156,5 | 2571,9 | |
| Eau + Ethanol + 75% DCM, 25% DEE | | | |
| 1-2 | 3242,9 | -456,2 | |
| 1-3 | 1909,7 | 2108,7 | 1.04 % |
| 2-3 | -152,4 | 3305,2 | |
| Eau + Ethanol + 100% DCM, 0% DEE | | | |
| 1-2 | 3480,4 | -522,9 | |
| 1-3 | 2034,9 | 1750,9 | 1.58 % |
| 2-3 | -200,5 | 3371 | |

Tableau V.20: Valeurs des paramètres d'interactions binaire et RMSE des systèmes quaternaires {Eau + éthanol + solvant mixte (DCM+ DEE)}.

| i-j | NRTL | | RMSE |
|--|-----------------|-----------------|--------|
| | A _{ij} | A _{ji} | |
| Eau + Ethanol + 25% CHCl₃, 75% DEE | | | |
| 1-2 | 3501.5 | 106 | |
| 1-3 | 1807.2 | 196.7 | 1.69 % |
| 2-3 | 94.5 | 1224.4 | |
| Eau + Ethanol + 50% CHCl₃, 50% DEE | | | |
| 1-2 | 3729.8 | -339.9 | |

| | | | |
|--|--------|--------|--------|
| 1-3 | 2804.0 | 1274.1 | 1.55% |
| 2-3 | -297.7 | 2432.2 | |
| Eau + Ethanol + 75% CHCl₃, 25% DEE | | | |
| 1-2 | 2661.8 | -439.4 | |
| 1-3 | 1499.7 | 929.8 | 1.23 % |
| 2-3 | -56.7 | 2562.1 | |
| Eau + Ethanol + 100% CHCl₃, 0% DEE | | | |
| 1-2 | 2249.6 | -381.8 | |
| 1-3 | 1888.5 | 1248.3 | 2.01 % |
| 2-3 | -45.6 | 1745 | |

Tableau V.21: Valeurs des paramètres d'interactions binaire et RMSE des systèmes quaternaires {Eau + éthanol + solvant mixte (CHCl₃+ DEE)}.

V.3 Références citées dans le chapitre V

- [1] Treybal, R.E., Liquid Extraction. 2 nd ed. 1963, New York: McGraw-Hill.
- [2] Merzougui, A., A. Hasseine, A. Kabouche, and M. Korichi. Fluid Phase Equilibria. 309(2011) 161-167.
- [3] Laiadi, D., A. Hasseine, and A. Merzougui. Fluid Phase Equilibria. 313(2012) 114-120.
- [4] Mohsen-Nia, M., H. Modarress, and F.S. Mohammad Doulabi. Fluid Phase Equilibria. 239(2006) 1-7.
- [5] Cháfer, A., J. de la Torre, E. Lladosa, and J.B. Montón. Fluid Phase Equilibria. 361(2014) 23-29.
- [6] Doshman ziari, S., K. Bahrpaima, and Z. Sharafi. The Journal of Chemical Thermodynamics. 68(2014) 327-331.
- [7] Hu, S., Q.-l. Chen, B.-j. Zhang, Y.-l. Liang, and X.-n. Gao. Fluid Phase Equilibria. 293(2010) 73-78.
- [8] Uslu, H., A. Gök, and . . K,rba lar. Fluid Phase Equilibria. 273(2008) 21-26.
- [9] Saien, J., M. Mozafarvandi, S. Daliri, and M. Norouzi. The Journal of Chemical Thermodynamics. 57(2013) 76-81.
- [10] Bacha, O., A. Hasseine, and M. Attarakih. Physics and Chemistry of Liquids. (2015) 1-13.

Etude expérimentale et modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre étude avait pour but, de mesurer expérimentalement et de corrélérer les données d'équilibres liquide-liquide des systèmes chimiques ternaires et quaternaires avec des solvants mixtes à température de 293.15 K à pression atmosphérique.

Premièrement, les équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires qui ont été étudiés sont:

- Eau +éthanol +DCM.
- Eau +éthanol +DEE.
- Eau +éthanol +CHCl₃.

Selon la classification de Treybal, le diagramme d'équilibre liquide-liquide de ces systèmes ternaires est de type I. Les coefficients de distribution et le facteur de séparation ont montré que le système {Eau +Ethanol +DCM} est le meilleur solvant, avec un facteur de séparation le plus élevé.

Les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand ont été utilisées pour vérifier la fiabilité des données d'équilibre entre phases liquides. On démontre que la valeur de facteur de corrélation R^2 est près de 1 (supérieure à 0.98) pour les deux méthodes.

Les données expérimentales des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires ont été exploitées pour l'estimation des paramètres d'interaction du modèle thermodynamique NRTL, ainsi prédire l'équilibre en utilisant les algorithmes génétiques. Les résultats de simulation obtenus, montrent que les données d'équilibre calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues (les valeurs de RMSE sont toujours inférieure à 2.01%).

CONCLUSION GENERALE

Deuxièmement, les données expérimentales des équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaires avec différents rapports de solvants mixtes sont :

- Eau +éthanol + solvants mixtes (DCM+DEE).
- Eau +éthanol + solvants mixtes (CHCl₃+DEE).

Les diagrammes d'équilibre liquide-liquide de ces systèmes quaternaires suivent le type I selon la classification de Treybal. La capacité d'extraction des solvants mixtes calculés par les coefficients de distribution et le facteur de séparation ont montré que le système (50 % dichlorométhane+ 50 % diéthyl l'éther) avait un facteur de séparation plus haut pour le système {Eau + éthanol + dichlorométhane + diéthyléther}. D'autre part, le solvant mixte (50 % chloroforme + 50 % diéthyléther) a été trouvé le meilleur en termes de coefficient de distribution et de facteur de séparation pour le système {Eau + éthanol + chloroforme+diéthyléther}.

Les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand ont été utilisées pour vérifier la fiabilité des données d'équilibre entre phases liquides. On démontre que la valeur de facteur de corrélation R^2 est près de 1 (supérieure à 0.95) pour les deux méthodes.

Les données expérimentales des équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaires ont été exploitées pour l'estimation des paramètres d'interaction du modèle thermodynamique NRTL, ainsi prédire l'équilibre en utilisant les algorithmes génétiques. Les résultats de simulation obtenus, montrent que les données d'équilibre calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues (les valeurs de RMSE sont toujours inférieure à 2.01%).

En comparant les systèmes chimiques ternaires, nous avons trouvé que le système {Eau +Ethanol +DCM} est meilleur que les systèmes {Eau + Ethanol + DEE} ou {Eau+Ethanol+CHCl₃}.

Enfin, en comparant les deux systèmes chimiques quaternaires, il est conclu que le mélange de solvants (50% chloroforme + 50 diéthyl éther) a un effet synergique positif sur l'éther diéthylique, avec un facteur de séparation élevé et une très faible solubilité dans l'eau. Cela signifie que l'extraction de l'éthanol par un solvant mixte (50% CHCl₃ + 50% DEE) est plus appropriée.

**Etude expérimentale et modélisation des équilibres liquide-liquide des
systèmes ternaires et quaternaires.**

ANNEXE

Tableau S1. Données de la courbe de solubilité expérimentales des systèmes (eau + éthanol + mixte solvant (DCM + DEE)) à 293,15 K et à pression atmosphérique.

| 0% DCM, 100% DEE | | | 25% DCM, 75% DEE | | | 50% DCM, 50% DEE | | | 75% DCM, 25% DEE | | | 100% DCM, 0% DEE | | |
|------------------|-----------------|--------|------------------|-----------------|--------|------------------|-----------------|--------|------------------|-----------------|--------|------------------|-----------------|--------|
| \varnothing 1 | \varnothing 3 | nD | \varnothing 1 | \varnothing 3 | nD | \varnothing 1 | \varnothing 3 | nD | \varnothing 1 | \varnothing 3 | nD | \varnothing 1 | \varnothing 3 | nD |
| 0,9483 | 0,0334 | 1.336 | 0,9559 | 0,0353 | 1.334 | 0,9569 | 0,0313 | 1.3385 | 0,9707 | 0,0175 | 1.34 | 0,9625 | 0,0257 | 1.339 |
| 0,8956 | 0,0361 | 1.3385 | 0,8743 | 0,0494 | 1.338 | 0,8752 | 0,0358 | 1.342 | 0,885 | 0,021 | 1.3435 | 0,8673 | 0,0257 | 1.3425 |
| 0,8404 | 0,0415 | 1.3405 | 0,8366 | 0,0436 | 1.342 | 0,8102 | 0,0329 | 1.345 | 0,8181 | 0,0275 | 1.3455 | 0,8257 | 0,0301 | 1.343 |
| 0,7735 | 0,0519 | 1.3425 | 0,7489 | 0,0486 | 1.3475 | 0,7537 | 0,0378 | 1.349 | 0,7518 | 0,029 | 1.3497 | 0,7212 | 0,0375 | 1.351 |
| 0,7128 | 0,0693 | 1.3447 | 0,707 | 0,044 | 1.3495 | 0,7432 | 0,042 | 1.3495 | 0,6955 | 0,0331 | 1.3535 | 0,6695 | 0,042 | 1.3545 |
| 0,6517 | 0,0825 | 1.3465 | 0,5847 | 0,1043 | 1.3565 | 0,6894 | 0,0398 | 1.3535 | 0,6256 | 0,0538 | 1.3572 | 0,5887 | 0,0839 | 1.3575 |
| 0,598 | 0,1012 | 1.3486 | 0,4798 | 0,1798 | 1.362 | 0,6327 | 0,0548 | 1.3558 | 0,5937 | 0,0647 | 1.3585 | 0,5319 | 0,1126 | 1.359 |
| 0,5462 | 0,1181 | 1.3506 | 0,4182 | 0,2374 | 1.3645 | 0,5666 | 0,0964 | 1.3585 | 0,5272 | 0,103 | 1.3605 | 0,4704 | 0,1607 | 1.363 |
| 0,4298 | 0,1999 | 1.3525 | 0,3656 | 0,29 | 1.365 | 0,5175 | 0,1292 | 1.3605 | 0,4449 | 0,16 | 1.3645 | 0,4003 | 0,2204 | 1.3655 |
| 0,1826 | 0,4832 | 1.3565 | 0,3534 | 0,3027 | 1.3655 | 0,459 | 0,1734 | 1.362 | 0,2087 | 0,4079 | 1.3755 | 0,3515 | 0,2675 | 1.368 |
| 0,1314 | 0,5536 | 1.3574 | 0,3235 | 0,3376 | 1.367 | 0,4097 | 0,2182 | 1.3638 | 0,1922 | 0,43 | 1.376 | 0,2513 | 0,3766 | 1.3745 |
| 0,0958 | 0,6339 | 1.3582 | 0,2017 | 0,4715 | 1.3693 | 0,2398 | 0,3932 | 1.3712 | 0,1543 | 0,4839 | 1.377 | 0,1953 | 0,4445 | 1.3785 |
| 0,0648 | 0,7086 | 1.3597 | 0,1485 | 0,5402 | 1.3703 | 0,2251 | 0,4101 | 1.3715 | 0,1041 | 0,5645 | 1.381 | 0,1432 | 0,515 | 1.3815 |
| 0,0303 | 0,7951 | 1.361 | 0,1164 | 0,5785 | 1.3705 | 0,1989 | 0,4472 | 1.3735 | 0,0782 | 0,6179 | 1.3825 | 0,111 | 0,576 | 1.384 |
| 0,0259 | 0,8569 | 1.362 | 0,0793 | 0,6815 | 1.371 | 0,1608 | 0,4925 | 1.375 | 0,0606 | 0,669 | 1.3855 | 0,0679 | 0,6577 | 1.39 |
| 0,015 | 0,9125 | 1.363 | 0,0147 | 0,829 | 1.3727 | 0,1346 | 0,5382 | 1.376 | 0,0297 | 0,7484 | 1.3882 | 0,0336 | 0,7289 | 1.395 |
| 0,0106 | 0,9744 | 1.3647 | 0,0144 | 0,8602 | 1.3727 | 0,1054 | 0,5998 | 1.3773 | 0,0146 | 0,8152 | 1.391 | 0,0303 | 0,7677 | 1.398 |
| | | | 0,0043 | 0,9901 | 1.373 | 0,0649 | 0,6805 | 1.379 | 0,0018 | 0,9068 | 1.395 | 0,0137 | 0,838 | 1.4065 |
| | | | | | | 0,0576 | 0,7015 | 1.3795 | 0,0027 | 0,9885 | 1.397 | 0,0029 | 0,8999 | 1.412 |
| | | | | | | 0,0472 | 0,7325 | 1.38 | | | | 0,0015 | 0,9929 | 1.413 |
| | | | | | | 0,0217 | 0,8117 | 1.381 | | | | | | |
| | | | | | | 0,0053 | 0,9015 | 1.3812 | | | | | | |
| | | | | | | 0,0037 | 0,947 | 1.3815 | | | | | | |

L'écart-type maximum calculée (W) était inférieure à 0,0002 et, (T) = \pm 0.1K, et la pression atmosphérique.

Tableau S2. Données de la courbe de solubilité expérimentales des systèmes (eau + éthanol + mixte solvant (CHCl₃ + DEE)) à 293,15 K et à pression atmosphérique.

| 25% CHCl ₃ , 75% DEE | | | 50% CHCl ₃ , 50% DEE | | | 75% CHCl ₃ , 25% DEE | | | 100% CHCl ₃ , 0% DEE | | |
|---------------------------------|--------|--------|---------------------------------|--------|--------|---------------------------------|--------|--------|---------------------------------|--------|--------|
| 1 | 3 | nD | 1 | 3 | nD | 1 | 3 | nD | 1 | 3 | nD |
| 0.965 | 0.0167 | 1.3375 | 0.9829 | 0.0062 | 1.334 | 0.9704 | 0.016 | 1.335 | 0.9704 | 0.0113 | 1.335 |
| 0.9319 | 0.0187 | 1.338 | 0.9372 | 0.0143 | 1.3375 | 0.9327 | 0.0235 | 1.34 | 0.9278 | 0.0111 | 1.337 |
| 0.886 | 0.028 | 1.3405 | 0.899 | 0.0193 | 1.3395 | 0.8589 | 0.0258 | 1.344 | 0.8883 | 0.0132 | 1.341 |
| 0.8083 | 0.0263 | 1.3465 | 0.8206 | 0.0146 | 1.346 | 0.8239 | 0.0149 | 1.3455 | 0.8257 | 0.0108 | 1.3455 |
| 0.7426 | 0.0289 | 1.3505 | 0.7543 | 0.0213 | 1.35 | 0.7555 | 0.0195 | 1.3505 | 0.757 | 0.0171 | 1.35 |
| 0.68 | 0.0474 | 1.355 | 0.6959 | 0.0284 | 1.3535 | 0.6932 | 0.0271 | 1.354 | 0.6968 | 0.0237 | 1.3535 |
| 0.6163 | 0.0753 | 1.358 | 0.6413 | 0.0427 | 1.356 | 0.6354 | 0.0422 | 1.357 | 0.641 | 0.0379 | 1.357 |
| 0.5587 | 0.1079 | 1.361 | 0.5833 | 0.0703 | 1.359 | 0.5858 | 0.0636 | 1.36 | 0.5854 | 0.0658 | 1.3595 |
| 0.4971 | 0.1595 | 1.363 | 0.5298 | 0.1053 | 1.361 | 0.5333 | 0.096 | 1.361 | 0.5293 | 0.1004 | 1.3615 |
| 0.442 | 0.2119 | 1.365 | 0.4708 | 0.1536 | 1.3635 | 0.4369 | 0.1698 | 1.3665 | 0.4769 | 0.1413 | 1.365 |
| 0.3803 | 0.2784 | 1.3665 | 0.4238 | 0.1959 | 1.366 | 0.2173 | 0.4109 | 1.379 | 0.4335 | 0.1747 | 1.3675 |
| 0.307 | 0.3647 | 1.367 | 0.2433 | 0.4002 | 1.3735 | 0.1276 | 0.5464 | 1.3855 | 0.2034 | 0.4173 | 1.3835 |
| 0.2677 | 0.4091 | 1.368 | 0.2102 | 0.4417 | 1.375 | 0.0917 | 0.6053 | 1.389 | 0.1761 | 0.4593 | 1.3865 |
| 0.2341 | 0.4497 | 1.3685 | 0.1773 | 0.485 | 1.3765 | 0.0706 | 0.6662 | 1.3925 | 0.1394 | 0.5073 | 1.391 |
| 0.1938 | 0.5042 | 1.3695 | 0.1514 | 0.5288 | 1.3775 | 0.0467 | 0.7385 | 1.397 | 0.1074 | 0.5618 | 1.395 |
| 0.158 | 0.5623 | 1.37 | 0.122 | 0.5843 | 1.379 | 0.0284 | 0.828 | 1.401 | 0.0803 | 0.6236 | 1.401 |
| 0.1213 | 0.6294 | 1.371 | 0.0824 | 0.6569 | 1.3815 | 0.0095 | 0.9071 | 1.4075 | 0.0589 | 0.6728 | 1.4045 |
| 0.0904 | 0.6995 | 1.3715 | 0.0535 | 0.7335 | 1.383 | 0.0066 | 0.9431 | 1.4105 | 0.0372 | 0.7406 | 1.411 |
| 0.034 | 0.8386 | 1.372 | 0.0268 | 0.8091 | 1.3845 | 0.005 | 0.9764 | 1.4125 | 0.0129 | 0.8241 | 1.4195 |
| 0.0065 | 0.9453 | 1.3725 | 0.0102 | 0.8997 | 1.3885 | | | | 0.0073 | 0.9013 | 1.43 |
| 0.0026 | 0.9824 | 1.373 | 0.0029 | 0.9507 | 1.3896 | | | | 0.0087 | 0.9668 | 1.434 |

L'écart-type maximum calculée (W) était inférieure à 0,0002 et, (T) = ± 0.1K, et la pression atmosphérique.

Etude expérimentale et modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires.

**PUBLICATION
RÉALISÉES AU COURS
DE LA THESE**

Measurement and correlation of liquid–liquid equilibria for water + ethanol + mixed solvents (dichloromethane or chloroform + diethyl ether) at $T = 293.15$ K

O. Bacha^{a,b}, A. Hasseine^{a,b} and M. Attarakih^c

^aDepartment of Chemical Engineering, University of Mohamed Kheider, Biskra, Algeria; ^bLaboratory LAR-GHYDE, University of Mohamed Kheider, Biskra, Algeria; ^cFaculty of Engineering & Technology, Chemical Engineering Department, The University of Jordan, Amman 11942, Jordan

ABSTRACT

Liquid–liquid equilibrium (LLE) data for the quaternary systems (water + ethanol + dichloromethane (DCM) or chloroform (CHCl₃) + diethyl ether (DEE)) were experimentally investigated at 293.15 K. The thermodynamic consistency of the data was performed using the Othmer–Tobias and Hand plots. The experimental tie-line data were correlated using the non-random, two-liquid (NRTL) model. As a result, the comparison of the extracting capabilities of the mixed solvents with respect to the distribution coefficients and separation factors showed that the (50% DCM +50% DEE) system had a higher separation factor for the (water + ethanol + DCM + DEE) system. On the other hand, the (50% CHCl₃ +50% DEE) system had a higher separation factor for the (water + ethanol + CHCl₃ + DEE) system. The last solvent (50% CHCl₃ +50% DEE) was found to be the best solvent, with a positive synergistic effect on DEE, high separation factor, and very low solubility in water.

ARTICLE HISTORY

Received 3 June 2015
Accepted 11 July 2015

KEYWORDS

Liquid–liquid equilibrium;
NRTL model; Othmer–Tobias
and Hand plots

1. Introduction

Solvent mixtures consisting of light alcohols had gained increasing interests during the last few years.[1] To date, the majority of the experimental studies on liquid–liquid equilibrium (LLE) have dealt with binary and ternary mixtures.[2] Light alcohols have several applications, where alcohols with three carbon atoms or less are important according to the theoretical and industrial concerns. A typical example is the Environmental Protection Agency of the US recommendation about using alcohols because of their octane-enhancing and pollution-reducing capabilities (mainly ethanol) as gasoline additives to provide anti-knocking properties and to help reduce destructive combustion emissions.[3–6] Liquid–liquid extraction, which is one of the most important unit operations in chemical engineering, plays an essential role in the chemical process industries. In this unit operation, there is considerable current interest in using mixed solvents for extraction.[7]

In this regard, quaternary mixtures are frequently encountered in extraction processes, where the mixtures of dichloromethane (DCM) + diethyl ether (DEE) and chloroform (CHCl₃) + DEE, at different mixing ratios, were used as mixed solvents, respectively.[4,6,8–10]

This work is a continuation of our previous study,[10] where our main focus in the current work is mainly on the study of new LLE data using mixtures of different mixed solvents.[11] In

this study, the solubility of DCM and CHCl_3 as co-solvents in DEE and the positive or negative synergistic effects for ethanol extraction from aqueous solutions were investigated.[12,13]

To estimate the LLE data for these chemical systems, the cloud-point titration method was used to obtain the concentration of the chemical components in the mutually saturated liquid phases.[14] The distribution coefficients (D) and the separation factor (S) were determined to investigate the ability of these mixed solvents to separate ethanol from water in the recovery process.[15] The reliability of the tie-line data was confirmed by using the Othmer–Tobias [16,17] and Hand plots [18] correlations.

The experimental results from this LLE data were correlated by the non-random, two-liquid (NRTL) thermodynamics activity coefficient model.[19] This model depends on a set of optimised parameters to account for the interaction between each pair of components in the system.[2,7]

2. Experimental

2.1. Materials

The purity of the chemical components and the source of the chemicals employed in this work were as follows: ethanol (Merck, >99.9%), DCM (Merck, >99.5%), CHCl_3 (Scharlau, >99.6) and DEE (Merck, >99.5%). These were used without further purification. Double-distilled water was prepared and used throughout all the experiments. The compositions of the components from the extract and raffinate phases were determined by refractive index measurements (Princeton instruments (PI) model 2WAJ with $\pm 10^{-4}$ precision). The measured refractive indices (n_D) for pure components at $T = 293.15$ K along with the available literature data are shown in Table 1.

2.2. Apparatus and experimental procedure

The procedure used to determine the LLE data, the determination of the binodal curves and tie lines, was similar to that reported in [20].

For each mixture (water + ethanol + mixed solvent (DCM+DEE) or (CHCl_3 +DEE)), the individual binodal curves were determined by the cloud point method, which were extracted from the experimental ternary systems.[10,21] The compositions of the feed mixtures were prepared using a Nahita model 5034/200 electronic balance with an accuracy of ± 0.0001 g. The maximum error in the calculated mass fractions was less than 0.0002.[22–24] The magnetically stirred equilibrium cell was kept in a constant-temperature bath maintained at (293.15 ± 0.1) K. [10,23,25–29] The cloud point was determined by adding (drop-by-drop) a known mixed solvent amount into a mixture of water + ethanol at a known composition. The cloud points of the organic phase were estimated by adding water into a mixture of ethanol + mixed solvent.[1,30] The titration end point was determined visually by observing the transition from a homogeneous to a heterogeneous mixture as indicated by the mixture's turbidity.[10,17,23,30–33] The stability of the 'cloud' point was confirmed by waiting about five minutes at the endpoint,[23] after which the refractive index was measured.[30]

Table 1. Refractive index (n_D) at $T = 293.15$ K.

| Component | Refractive index (n_D) | |
|-----------------|----------------------------|-------------|
| | Exp | Lit |
| Water | 1.3335 | 1.3333 [10] |
| Ethanol | 1.3635 | 1.3611 [26] |
| Diethyl ether | 1.3565 | 1.3526 [26] |
| Dichloromethane | 1.4235 | 1.4242 [19] |
| Chloroform | 1.4470 | 1.4459 [38] |

Note: The maximum standard deviation calculated $\mu(n_D)$ was less than 0.0002, and $\mu(T) = \pm 0.1$ K at atmospheric pressure.

The tie-line data were determined by a magnetically stirred equilibrium cell, which was kept in a constant-temperature bath maintained at (293.15 ± 0.1) K for 2 hours. The prepared mixtures were left to settle for 24 hours to allow them to separate into two clear liquids at equilibrium. After that, samples from both organic and aqueous phases had been taken using a syringe (2 ml) for analysis.[1]

Figures S1–S9, in the supplementary data associated with this article, show the refractive index as a function of the components' composition. Two refractive indices for the composition calibration curves were determined for both quaternary systems (water + ethanol + mixed solvent (DCM+DEE) or (CHCl₃+DEE)). Once the calibration curves were known, the compositions of the mixtures corresponding to the end of the tie lines were estimated.[21]

As a result, by knowing the concentration of each phase one can calculate the mass of the third component in both the aqueous and organic phases using Equation (1) for each phase:

$$\sum w_i = w_1 + w_2 + w_3 = 1 \quad (1)$$

In this equation, w_1 is the mass fraction of water, w_2 is the mass fraction of ethanol and w_3 is the mass fraction of the mixed solvent.

All the visual measurements were repeated at least three times in order to assure high accuracy.

3. Results and discussion

3.1. LLE experimental results

The triangular diagram provides the presentation of the binodal surface clearly. The mixture compositions used to construct the solubility curves of the quaternary systems (water + ethanol + mixed solvent (DCM+DEE)) are shown in Table S1. Moreover, the LLE phase diagrams of the quaternary systems (water + ethanol + mixed solvent (CHCl₃+DEE)) are listed in Table S2 of the supplementary data associated with this article. The maximum error in the calculated mass fractions was less than ± 0.0002 and for the temperature at $T = 293.15$ K was only ± 0.1 K at atmospheric pressure.

The experimental solubility data from the binodal curve diagrams of quaternary systems (water + ethanol + mixed solvent (DCM+DEE)) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure were investigated. As can be seen in Figures 1–5, only one liquid pair (water + mixed solvent (DCM+DEE)) is heterogeneous and two liquid pairs (ethanol + water or mixed solvent (DCM+DEE)) are homogenous. This indicates that all of the investigated quaternary systems exhibit type-1 behaviour of LLE.[34] The tie-line data of these quaternary systems were obtained experimentally at the same temperature ($T = 293.15$ K) and are shown in Table S3. The LLE phase diagrams for the quaternary systems (water + ethanol + mixed solvent (CHCl₃+DEE)) were plotted into triangular diagrams separately as shown in Figures 6–9. From the LLE phase diagrams, the systems were classified as type-1 according to Treybal.[34] The experimental tie-line data of the quaternary systems (water + ethanol + mixed solvent (CHCl₃+DEE)) are listed in Table S4.

3.2. The distribution coefficient and separation factor

The distribution and separation coefficients for the investigated chemical systems are presented in Tables S3 and S4 of the supplementary data associated with this article. The effectiveness of ethanol extraction by the solvent mixture is represented by its separation factors and distribution coefficients. These provide an indication of the solvent's ability to separate ethanol from water. The separation factor was found to be greater than 1 (separation factors varying between 2.36 and 208.29) for all ratios using the quaternary systems reported in this work.

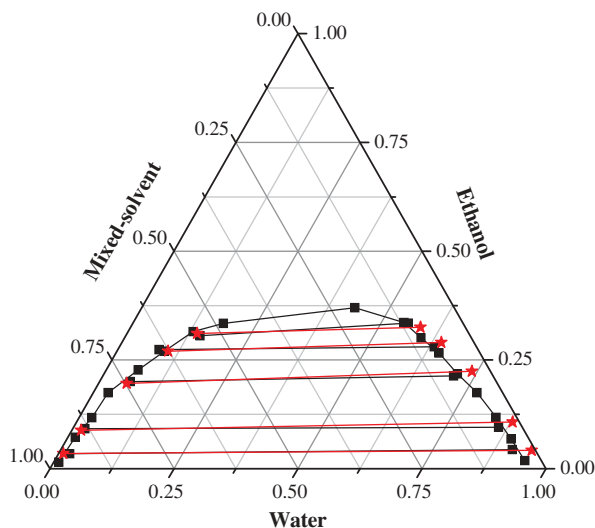


Figure 1. Experimental (liquid–liquid) phase diagrams for water + ethanol + mixed solvent (0% DCM + 100% DEE) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure. (-■-) experimental tie-line data; (- * -) NRTL calculated points.

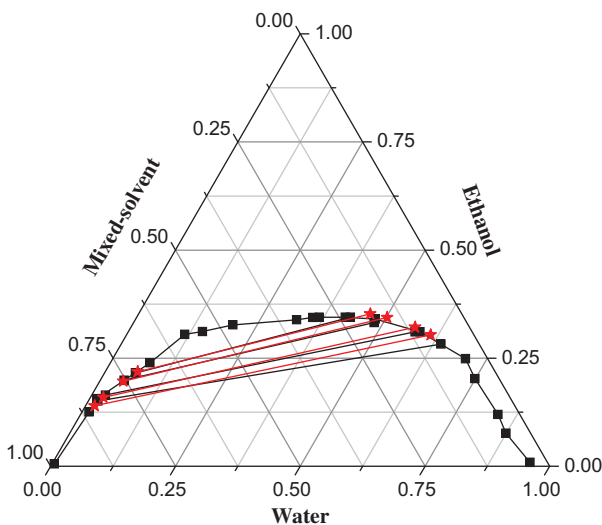


Figure 2. Experimental (liquid–liquid) phase diagrams for water + ethanol + mixed solvent (25% DCM + 75% DEE) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure. (-■-) experimental tie-line data; (- * -) NRTL calculated points.

The experimental separation factors (S), plotted against the mass fraction of ethanol in water-rich phase w_{2R} at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure, are presented in [Figure 10](#). It is clear that the mixed solvent of 50% DCM + 50% DEE has the highest separation factor value, which was 197.98.

[Figure 11](#) shows the variation of the separation factor S for each ratio of mixed solvents (CHCl_3 , DEE). The highest separation factor between all mixed-solvents (CHCl_3 , DEE) ratios was found in the 50% CHCl_3 + 50% DEE mixture with separation factor $S = 208.29$.

The extracting power of the mixed solvents (DEE+DCM) and (DEE+ CHCl_3) is represented by the S versus w_{2R} plots, which were calculated from $S = \frac{D_2}{D_1}$, [2,35] where D_1 and D_2 are the distribution coefficients of water and ethanol, respectively. These were calculated using the relations $D_1 = \frac{w_{1e}}{w_{1r}}$ and $D_2 = \frac{w_{2e}}{w_{2r}}$, [21,36] Here, w_{1e} and w_{2e} are the mass fractions of water and ethanol in the organic-rich

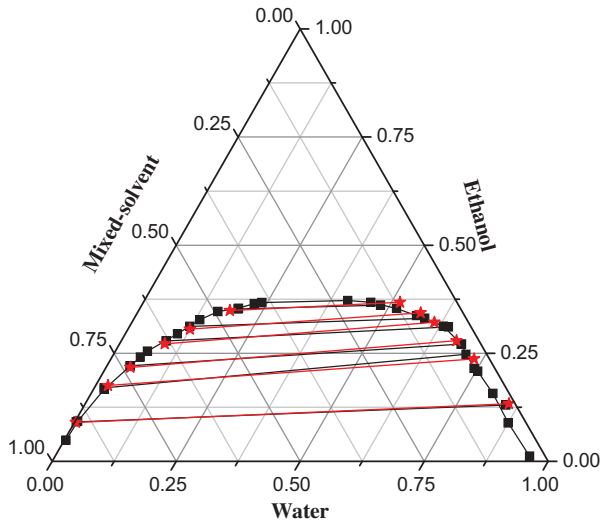


Figure 3. Experimental (liquid–liquid) phase diagrams for water + ethanol + mixed solvent (50% DCM + 50% DEE) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure. (–■–) experimental tie-line data; (–*–) NRTL calculated points.

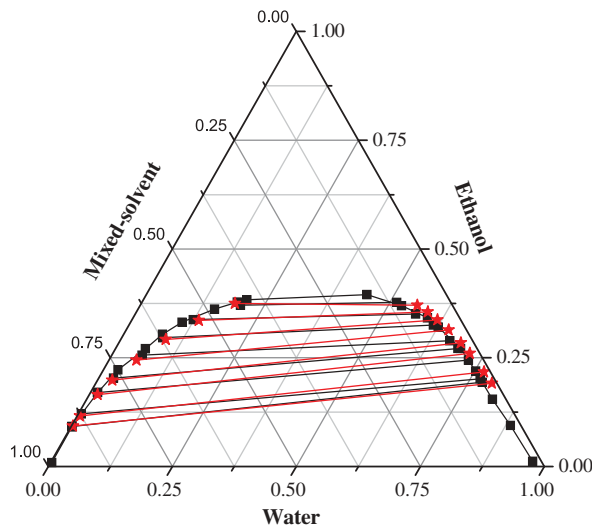


Figure 4. Experimental (liquid–liquid) phase diagrams for water + ethanol + mixed solvent (75% DCM + 25% DEE) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure. (–■–) experimental tie-line data; (–*–) NRTL calculated points.

phase, respectively, while w_{1r} and w_{2r} are the mass fractions of water and ethanol in the aqueous phase, respectively. The distribution coefficients for all quaternary systems, which were studied as a function of mixed-solvent ratios, were also not constant over the whole composition of the two-phase region. This confirms that ethanol extraction by these solvent mixtures is possible.

The comparison of the extracting capabilities for each ratio to obtain the most suitable mixed solvent with respect to the distribution coefficients and separation factors shows that (50% DCM + 50% DEE) has a higher separation factor for (water + ethanol + DCM + DEE), whereas the mixed solvent (50% CHCl_3 + 50% DEE) has a higher separation factor for the chemical system (water + ethanol + CHCl_3 + DEE).

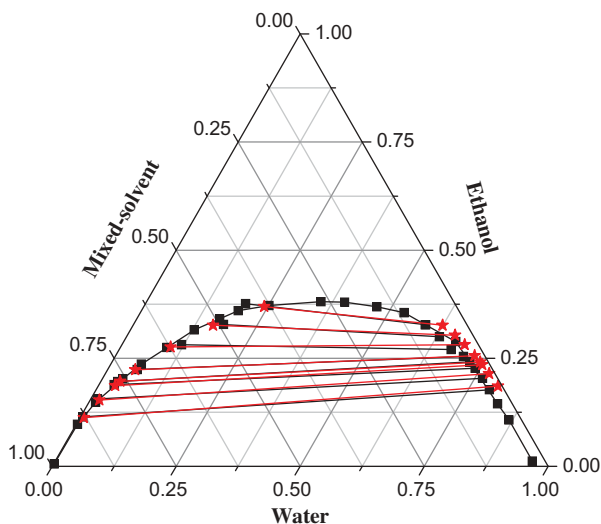


Figure 5. Experimental (liquid–liquid) phase diagrams for water + ethanol + mixed solvent (100% DCM + 0% DEE) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure. (-■-) experimental tie-line data; (- * -) NRTL calculated points.

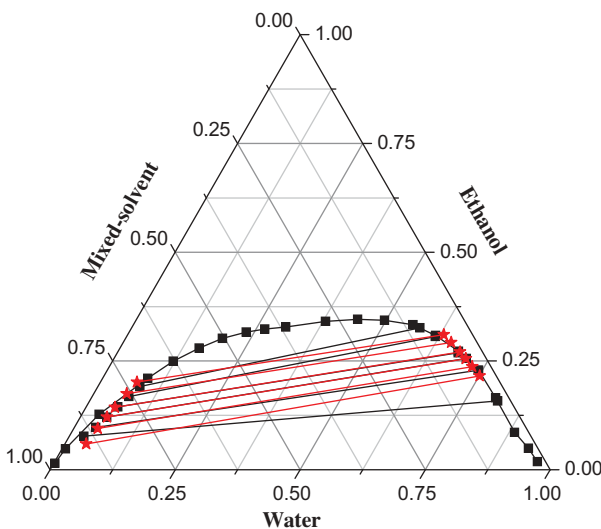


Figure 6. Experimental (liquid–liquid) phase diagrams for water + ethanol + mixed solvent (25% CHCl_3 + 75% DEE) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure. (-■-) experimental tie-line data; (- * -) NRTL calculated points.

3.3. Othmer–Tobias and Hand correlations

The reliability of the experimentally measured tie lines can be assured by applying the Othmer–Tobias [16,17] and Hand [18] correlations for the mixed solvents (DCM+DEE) and (CHCl_3 +DEE) with different ratios according to the following equations:

$$\ln \left[\frac{1 - w_{11}}{w_{11}} \right] = a1 + b1 \ln \left[\frac{1 - w_{33}}{w_{33}} \right] \quad (2)$$

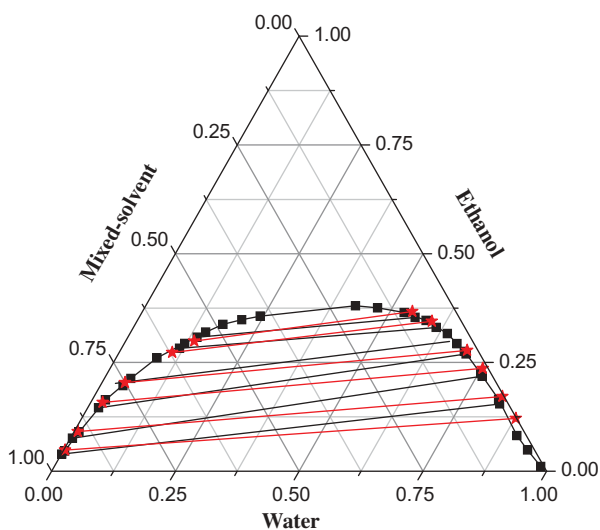


Figure 7. Experimental (liquid–liquid) phase diagrams for water + ethanol + mixed solvent (50% CHCl_3 + 50% DEE) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure. (–■–) experimental tie-line data; (–*–) NRTL calculated points.

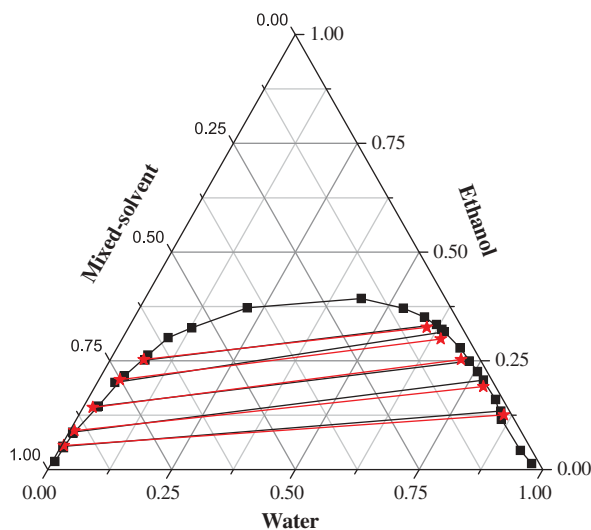


Figure 8. Experimental (liquid–liquid) phase diagrams for water + ethanol + mixed solvent (75% CHCl_3 + 25% DEE) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure. (–■–) experimental tie-line data; (–*–) NRTL calculated points.

$$\ln \left[\frac{w_{21}}{w_{11}} \right] = a_2 + b_2 \ln \left[\frac{w_{23}}{w_{33}} \right] \quad (3)$$

The linear correlation coefficients of the Othmer–Tobias and Hand correlations for the mixed solvent (DCM+DEE) with different ratios are presented in Table 2. The Othmer–Tobias and Hand plots are shown in Figures S10 and S11, respectively. The straight lines resulting from the Othmer–Tobias and Hand plots correlate for each ratio; in addition, the regression coefficients (R^2), which were between 0.99 and 0.96 for both correlations, confirmed the reliability of the experimentally measured tie-line data.

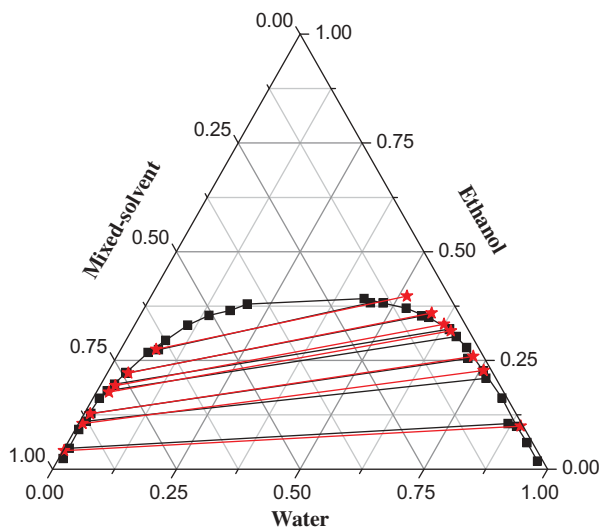


Figure 9. Experimental (liquid–liquid) phase diagrams for water + ethanol + mixed solvent (100% CHCl_3 + 0% DEE) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure. (–■–) experimental tie-line data; (–*–) NRTL calculated points.

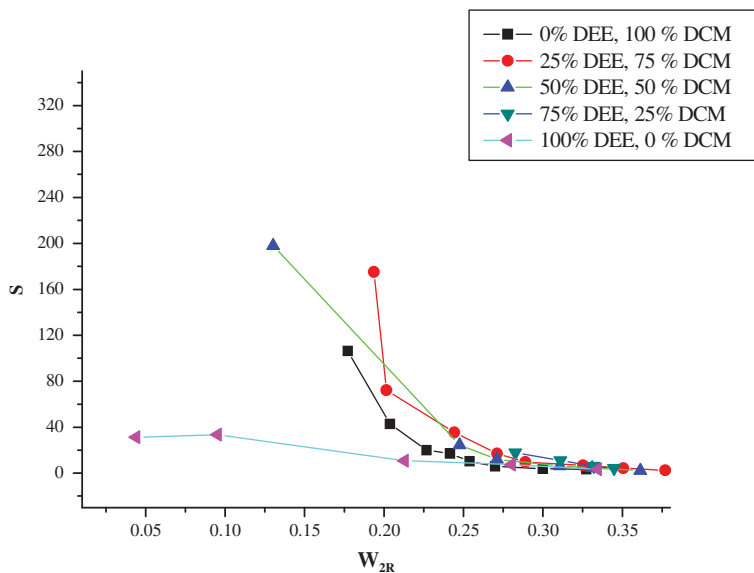


Figure 10. Separation factor S of (water + ethanol + mixed solvent (DCM + DEE)), plotted against the mass fraction of ethanol in water-rich phase w_{2R} at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure.

The linear parameters for the mixed solvents (CHCl_3 +DEE) (with different ratios) are given in Table 3. For this investigated quaternary system, the correlation factor (R^2 varying between 0.94 and 0.99), and the linearity of the Othmer–Tobias and Hand plots as shown in Figures S12 and S13, respectively, indicated the degree of consistency of the measured LLE results for the different ratios of the mixed solvents (CHCl_3 +DEE).

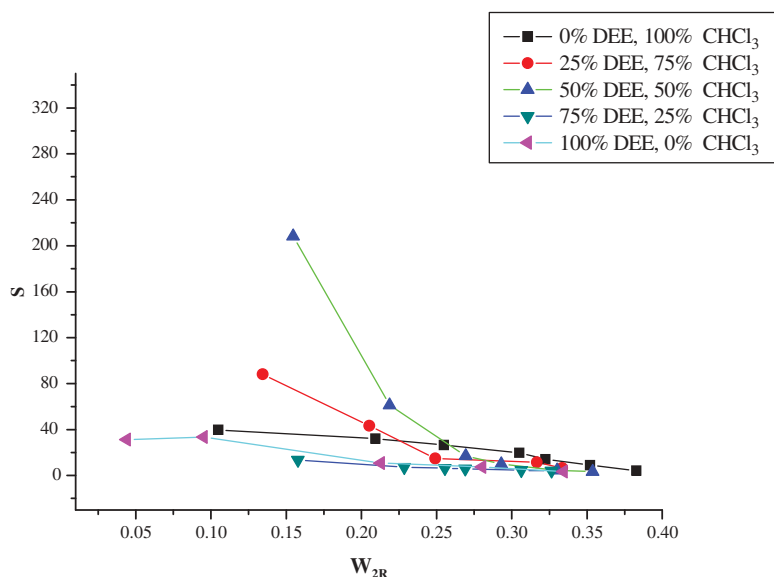


Figure 11. Separation factor S (water + ethanol + mixed solvent (CHCl_3 + DEE)), plotted against the mass fraction of ethanol in water-rich phase w_{2R} at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure.

Table 2. Constants of Othmer–Tobias and Hand correlations for the water + ethanol + mixed solvent (DCM + DEE) (R^2 = regression coefficient) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure.

| Solvent mixtures | Othmer–Tobias correlation | | | Hand correlation | | |
|------------------|---------------------------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| | a_1 | b_1 | R^2 | a_2 | b_2 | R^2 |
| 0% DCM, 100% DEE | -0.07263 | 0.81668 | 0.9969 | 0.00271 | 1.07315 | 0.99624 |
| 25% DCM, 75% DEE | 1.56795 | 1.3339 | 0.98796 | -1.02669 | 0.8548 | 0.97796 |
| 50% DCM, 50% DEE | -0.11794 | 0.6742 | 0.95664 | 0.08946 | 1.33032 | 0.96035 |
| 75% DCM, 25% DEE | -0.22503 | 0.48759 | 0.98384 | 0.46931 | 1.89082 | 0.98663 |
| 100% DCM, 0% DEE | -0.51613 | 0.40569 | 0.98763 | 1.14743 | 2.16722 | 0.98178 |

Table 3. Constants of Othmer–Tobias and Hand correlations for the water + ethanol + mixed solvent (CHCl_3 + DEE) (R^2 = regression coefficient) at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure.

| Solvent mixtures | Othmer–Tobias correlation | | | Hand correlation | | |
|-------------------------------|---------------------------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| | a_1 | b_1 | R^2 | a_2 | b_2 | R^2 |
| 25% CHCl_3 , 75% DEE | 0.61953 | 0.96833 | 0.9771 | -0.76187 | 1.08313 | 0.94506 |
| 50% CHCl_3 , 50% DEE | -0.21334 | 0.41328 | 0.98087 | 0.5033 | 2.27371 | 0.98331 |
| 75% CHCl_3 , 25% DEE | 0.02138 | 0.59818 | 0.96128 | -0.17768 | 1.51097 | 0.96436 |
| 100% CHCl_3 , 0% DEE | 0.68359 | 0.93329 | 0.98418 | -0.67466 | 1.09396 | 0.99391 |

3.4. Model correlation and parameter estimation

To predict the LLE data using a given thermodynamic activity model, the experimental tie-line data for each quaternary systems were correlated using the NRTL model at $T = 293.15$ K. In this study, the value of non-randomness parameter of the NRTL model was fixed at $\alpha = 0.2$.

All of the correlating results show good agreements with the experimental data for the chemical systems: (water + ethanol + mixed solvent (DCM+DEE) or (CHCl_3 +DEE)). The root mean square error (RMSE) for the NRTL model was less than 2.01%, as shown in Tables 4 and 5. These low error values confirm the ability of the NRTL model to predict the given experimental data.

Table 4. The NRTL binary interaction parameters values for (water + ethanol + mixed solvent (DCM+ DEE)) quaternary system.

| <i>i-j</i> | NRTL parameters | | RMSE |
|------------------|-----------------|----------|--------|
| | A_{ij} | A_{ji} | |
| 0% DCM, 100% DEE | | | |
| 1-2 | 803.4 | -494.7 | 1.90% |
| 1-3 | 1553.7 | 618.9 | |
| 2-3 | -429.7 | 368.2 | |
| 25% DCM, 75% DEE | | | |
| 1-2 | -195.7 | -624 | 1.09 % |
| 1-3 | 1606.7 | 1529.7 | |
| 2-3 | -535.4 | -457 | |
| 50% DCM, 50% DEE | | | |
| 1-2 | 2786.2 | -536.7 | 1.01 % |
| 1-3 | 1580.2 | 2197.1 | |
| 2-3 | -156.5 | 2571.9 | |
| 75% DCM, 25% DEE | | | |
| 1-2 | 3242.9 | -456.2 | 1.04 % |
| 1-3 | 1909.7 | 2108.7 | |
| 2-3 | -152.4 | 3305.2 | |
| 100% DCM, 0% DEE | | | |
| 1-2 | 3480.4 | -522.9 | 1.58 % |
| 1-3 | 2034.9 | 1750.9 | |
| 2-3 | -200.5 | 3371 | |

Table 5. The NRTL binary interaction parameters values for (water + ethanol + mixed solvent (CHCl₃+ DEE)) quaternary system.

| <i>i-j</i> | NRTL parameters | | RMSE |
|---------------------------------|-----------------|----------|--------|
| | A_{ij} | A_{ji} | |
| 25% CHCl ₃ , 75% DEE | | | |
| 1-2 | 3501.5 | 106 | 1.69 % |
| 1-3 | 1807.2 | 196.7 | |
| 2-3 | 94.5 | 1224.4 | |
| 50% CHCl ₃ , 50% DEE | | | |
| 1-2 | 3729.8 | -339.9 | 1.55% |
| 1-3 | 2804.0 | 1274.1 | |
| 2-3 | -297.7 | 2432.2 | |
| 75% CHCl ₃ , 25% DEE | | | |
| 1-2 | 2661.8 | -439.4 | 1.23 % |
| 1-3 | 1499.7 | 929.8 | |
| 2-3 | -56.7 | 2562.1 | |
| 100% CHCl ₃ , 0% DEE | | | |
| 1-2 | 2249.6 | -381.8 | 2.01 % |
| 1-3 | 1888.5 | 1248.3 | |
| 2-3 | -45.6 | 1745 | |

The estimated binary interaction parameters for the NRTL model are shown in Tables 4 and 5. These were estimated from the experimental LLE data by minimising a suitable objective function with constrained minimisation using the genetic algorithm of MATLAB 2009b optimisation toolbox. The objective function used in this work was the sum of the square of the error between the experimental and calculated compositions of all the components over the entire set of tie lines, which is given by

$$\min F = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^n w_{ik}^j (x_{ik}^{\text{cal}}(j) - x_{ik}^{\text{exp}}(j))^2 \quad (4)$$

In the above equation, all the weights were set to one. The goodness of the model predictions was judged by calculating the RMSE between the experimental and predicted data, which is defined as

$$\text{RMSE} = \left[\frac{-F}{2mn} \right]^{0.5} \quad (5)$$

where m and n are the total number of tie lines and components, respectively.[37]

4. Summary and conclusions

The LLE data of the chemical systems (water + ethanol + mixed solvent (DCM+DEE) or (CHCl₃ +DEE)) were measured and correlated at 293.15 K and atmospheric pressure. These quaternary systems follow a type-1 LLE diagram. The extraction capabilities of the mixed solvent as measured by the distribution coefficients and the separation factors showed that the (50% DCM + 50% DEE) system had a higher separation factor for (water + ethanol + DCM + DEE). On the other hand, the mixed solvent (50% CHCl₃ +50% DEE) was found the best in terms of distribution coefficient and separation factor for (water + ethanol + CHCl₃ + DEE).

The Othmer–Tobias and Hand correlations were used to check the thermodynamic consistency of the experimental tie lines. In addition, the NRTL model was used to predict the experimental data, where good agreement was found between the measured and calculated tie lines with an RMSE less than 2.01%.

Finally, by comparing the two quaternary chemical systems, it is concluded that the mixed solvent (water + ethanol + 50% CHCl₃ + 50% DEE) has a synergistic effect on diethyl ether, a high separation factor, and very low solubility in water. This means that the extraction of ethanol by mixed solvent (50% CHCl₃ +50% DEE) is more suitable.

Acknowledgements

The authors would like to thank Mr Laiadi Djemoui, Mr Merzougui Abedalkarim, Mrs Naili Radia and Mrs Ben Mechich Hayet for technical support.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Nomenclature

List of symbols

| | |
|-------------------|-----------------------------------|
| DCM | Dichloromethane |
| DEE | Diethyl ether |
| CHCl ₃ | Chloroform |
| A | NRTL binary interaction parameter |
| a_1, b_1 | Othmer–Tobias equation constants |
| a_2, b_2 | Hand equation constants |
| F | Objective function |
| T | Temperature |
| w | Mass fraction |
| x | Mole fraction |

Super/subscripts

| | |
|-------|-------------------------------------|
| R^2 | regression coefficient |
| n_D | refractive index |
| D_1 | distribution coefficient of water |
| D_2 | distribution coefficient of ethanol |

| | |
|-------------|------------------------|
| S | Separation factor |
| Lit | Literature |
| Exp | Experimental |
| <i>i, j</i> | Components |
| Min | Minimal |
| NRTL | non-random, two-liquid |
| RMSE | root mean square error |

References

- [1] Kilina A, Kuranov G, Pukinsky I, et al. Liquid–liquid equilibria for multicomponent mixtures of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane with n-heptane, toluene, ethanol and water. *Fluid Phase Equilib.* 2014;380:93–99. DOI:10.1016/j.fluid.2014.08.002.
- [2] Doshman Ziari S, Bahrpaima K, Sharafi Z. (Liquid+liquid) equilibria of quaternary systems containing water, phosphoric acid, dichloromethane and 1,2-dichloroethane. *J Chem Thermodyn.* 2014;68:327–331. DOI:10.1016/j.jct.2013.05.016.
- [3] García-Flores BE, Galicia-Aguilar G, Eustaquio-Rincón R, et al. Liquid–liquid phase diagrams of ternary systems as a function of temperature: isooctane + aromatic + methanol with and without water. *Fluid Phase Equilib.* 2001;185:275–293. DOI:10.1016/S0378-3812(01)00477-0.
- [4] Gramajo De Doz MB, Bonatti CM, Sólomo HN. (Liquid+liquid) equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, an alcohol, and water at 303.15 K. Systems containing cyclohexane, benzene, ethanol, and water. *J Chem Thermodyn.* 2003;35:2055–2065. DOI:10.1016/j.jct.2003.08.012.
- [5] Lasich M, Johansson EL, Ramjugernath D. Assessing the ability of force-fields to predict liquid–liquid equilibria of ternary systems of light alcohols+water+dodecane by Monte Carlo simulation. *Fluid Phase Equilib.* 2014;368:65–71. DOI:10.1016/j.fluid.2014.02.002.
- [6] Plačkov D, Štern I. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of cyclohexane-water and C1 to C3 alcohols: data and predictions. *Fluid Phase Equilib.* 1992;71:189–209. DOI:10.1016/0378-3812(92)85013-X.
- [7] Mohammad Doulabi FS, Mohsen-Nia M, Modarress H. Measurements and modeling of quaternary (liquid +liquid) equilibria for mixtures of (methanol or ethanol+water+toluene+n-dodecane). *J Chem Thermodyn.* 2006;38:405–412. DOI:10.1016/j.jct.2005.06.007.
- [8] Ghanadzadeh H, Ghanadzadeh A. (Liquid+liquid) equilibria in (water+ethanol+2-ethyl-1-hexanol) at $T = (298.2, 303.2, 308.2, \text{ and } 313.2)$ K. *J Chem Thermodyn.* 2003;35:1393–1401. DOI:10.1016/S0021-9614(03)00127-7.
- [9] Gramajo De Doz MB, Bonatti CM, Sólomo HN. Liquid–liquid equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, an alcohol, and water at 303.15 K: systems containing 2,2,4-trimethylpentane, toluene, methanol, and water, or 2,2,4-trimethylpentane, toluene, ethanol, and water. *Fluid Phase Equilib.* 2003;205:53–67. DOI:10.1016/S0378-3812(02)00268-6.
- [10] Merzougui A, Hasseine A, Kabouche A, et al. LLE for the extraction of alcohol from aqueous solutions with diethyl ether and dichloromethane at 293.15 K, parameter estimation using a hybrid genetic based approach. *Fluid Phase Equilib.* 2011;309:161–167. DOI:10.1016/j.fluid.2011.07.011.
- [11] Tadie M, Bahadur I, Reddy P, et al. Solid–liquid equilibria measurements for binary systems comprising (butyric acid+propionic or pentanoic acid) and (heptanoic acid+propionic or butyric or pentanoic or hexanoic acid). *J Chem Thermodyn.* 2013;57:485–492. DOI:10.1016/j.jct.2012.09.019.
- [12] Domańska U, Pobudkowska A, Gierycz P. Experimental solid–liquid phase equilibria of {cholesterol+binary solvent mixture: 1-alcohol (C_4 – C_{10})+cyclohexane}. *Fluid Phase Equilib.* 2010;289:20–31. DOI:10.1016/j.fluid.2009.10.009.
- [13] Nagata I. (Liquid + liquid) equilibria for (aniline + acetonitrile + cyclohexane) and (aniline + acetonitrile + cyclohexane + methanol or ethanol) at the temperature 298.15 K. *J Chem Thermodyn.* 1995;27:63–68. DOI:10.1006/jcht.1995.0008.
- [14] Wongsawa T, Hronec M, Soták T, et al. Ternary (liquid–liquid) equilibrium data of furfuryl alcohol with organic solvents at $T = 298.2$ K: experimental results and thermodynamic models. *Fluid Phase Equilib.* 2014;365:88–96. DOI:10.1016/j.fluid.2013.12.027.
- [15] Ghanadzadeh Gilani H, Ghanadzadeh Gilani A, Shekarsaraee S. Experimental study of phase equilibria in aqueous mixtures of phosphoric acid with isoamyl acetate and methyl isoamyl ketone at $T = (298.2, 308.2, \text{ and } 318.2)$ K. *Fluid Phase Equilib.* 2013;337:32–38. DOI:10.1016/j.fluid.2012.09.038.
- [16] Hu S, Chen Q-L, Zhang B-J, et al. Liquid–liquid equilibrium of the ternary system water+acetic acid+sec-butyl acetate. *Fluid Phase Equilib.* 2010;293:73–78. DOI:10.1016/j.fluid.2010.01.005.
- [17] Uslu H, Gök A, Kırbaşlar Şİ. Phase equilibria of (water+levulinic acid+alcohol) ternary systems. *Fluid Phase Equilib.* 2008;273:21–26. DOI:10.1016/j.fluid.2008.08.004.

- [18] Saien J, Mozafarvandi M, Daliri S, et al. (Liquid+liquid) equilibria for the ternary (water+acetic acid+toluene) system at different temperatures: experimental data and correlation. *J Chem Thermodyn.* 2013;57:76–81. DOI:10.1016/j.jct.2012.08.017.
- [19] Marcus Y. The properties of solvents. England: John Wiley & Sons Ltd; 1999.
- [20] De Almeida BF, Waldrigui TM, Alves T, et al. Experimental and calculated liquid–liquid equilibrium data for water+furfural+solvents. *Fluid Phase Equilib.* 2012;334:97–105. DOI:10.1016/j.fluid.2012.07.032.
- [21] Laiadi D, Hasseine A, Merzougui A. Homotopy method to predict liquid–liquid equilibria for ternary mixtures of (water+carboxylic acid+organic solvent). *Fluid Phase Equilib.* 2012;313:114–120. DOI:10.1016/j.fluid.2011.09.034.
- [22] Çehreli S, Bilgin M. Quaternary liquid–liquid equilibrium of water + acetic acid + propionic acid + solvent (amyl alcohol, cyclohexyl acetate, or toluene) systems. *J Chem Eng Data.* 2004;49:1456–1459. DOI:10.1021/je049848j.
- [23] Ghanadzadeh Gilani H, Ghanadzadeh Gilani A, Shekarsaraee S, et al. Liquid phase equilibria of the system (water+phosphoric acid+1-octanol) at $T = (298.2, 308.2, \text{ and } 318.2)$ K. *Fluid Phase Equilib.* 2012;316:109–116. DOI:10.1016/j.fluid.2011.12.016.
- [24] Mesquita FMR, Bessa AMM, De Lima DD, et al. Liquid–liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel+glycerol+ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15K. *Fluid Phase Equilib.* 2012;318:51–55. DOI:10.1016/j.fluid.2012.01.016.
- [25] Başloğlu B, Çehreli S. Quaternary phase equilibrium of water–carboxylic acid mixture (formic–propionic acid or acetic–propionic acid)–solvent liquid systems at 298.15K. *Fluid Phase Equilib.* 2011;312:85–92. DOI:10.1016/j.fluid.2011.09.014.
- [26] Lide DRCRC. Handbook of chemistry and physics. 87th ed. Boca Raton (FL): CRC Press; 2007.
- [27] Nemati-Knade E, Shekaari H, Jafari SA. Thermodynamic study of aqueous two phase systems for some aliphatic alcohols+sodium thiosulfate+water. *Fluid Phase Equilib.* 2012;321:64–72. DOI:10.1016/j.fluid.2012.02.015.
- [28] Ruiz Bevia F, Prats Rico D, Gomis Yagües V, et al. Quaternary liquid-liquid equilibrium: water-acetic acid-1-butanol-n-butyl acetate at 25°C. *Fluid Phase Equilib.* 1984;18:171–183. DOI:10.1016/0378-3812(84)87005-3.
- [29] Trofimova M, Toikka M, Toikka A. Solubility, liquid–liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid–ethanol–ethyl acetate–water at 293.15K. *Fluid Phase Equilib.* 2012;313:46–51. DOI:10.1016/j.fluid.2011.09.035.
- [30] Domingues L, Cussolin PA, Da Silva Jr JL, et al. Liquid–liquid equilibrium data for ternary systems of water +lactic acid+C4–C7 alcohols at 298.2 K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* 2013;354:12–18. DOI:10.1016/j.fluid.2013.06.007.
- [31] Cháfer A, Lladosa E, Montón JB, et al. Measurements and correlation of liquid–liquid equilibria of 4-methyl-2-pentanone+ethanol+water and 4-methyl-2-pentanone+n-butanol+water ternary systems between 283.2 and 323.2 K. *Fluid Phase Equilib.* 2012;317:89–95. DOI:10.1016/j.fluid.2012.01.009.
- [32] García-Flores BE, Águila-Hernández J, García-Sánchez F, et al. (Liquid–liquid) equilibria for ternary and quaternary systems of representative compounds of gasoline+methanol at 293.15 K: experimental data and correlation. *Fluid Phase Equilib.* 2013;348:60–69. DOI:10.1016/j.fluid.2013.03.022.
- [33] Kanda LR, Voll FAP, Corazza ML. LLE for the systems ethyl palmitate (palmitic acid)(1) + ethanol(2) + glycerol (water)(3). *Fluid Phase Equilib.* 2013;354:147–155. DOI:10.1016/j.fluid.2013.06.027.
- [34] Treybal RE. Liquid extraction. 2nd ed. New York: McGraw-Hill; 1963.
- [35] Cháfer A, De La Torre J, Lladosa E, et al. Liquid–liquid equilibria of 4-methyl-2-pentanone+1-propanol or 2-propanol+water ternary systems: measurements and correlation at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.* 2014;361:23–29. DOI:10.1016/j.fluid.2013.10.034.
- [36] Mohsen-Nia M, Modarress H, Mohammad Doulabi FS. Quaternary liquid–liquid equilibria for systems of {(water+methanol or ethanol)+m-xylene+n-dodecane}. *Fluid Phase Equilib.* 2006;239:1–7. DOI:10.1016/j.fluid.2005.10.018.
- [37] Teh YS, Rangaiah GP. A study of equation-solving and Gibbs free energy minimization methods for phase equilibrium calculations. *Chem Eng Res Des.* 2002;80:745–759. DOI:10.1205/026387602320776821.
- [38] Keith LH, Walker M. Handbook of air toxics: sampling, analysis, and properties. Boca Raton (FL): Taylor & Francis; 1995.