

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



N° d'ordre : .....

Série : .....

MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER

*Spécialité* : Génie des procédés

*Option* : Génie Chimique

**Présenté par:**

**MERZOUGUI ABDELKRIM**

**Thème**

*Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre  
liquide-liquide du système ternaire  
n-Heptane+Toluène+Aniline*

Soutenu le : ..... / ..... / .....

**Devant le jury :**

<b>BARKAT Djamel</b>	Pr.	Univ. BISKRA	Président
<b>OMARI Mahmoud</b>	Pr.	Univ. BISKRA	Examinateur
<b>BELAIDI Salah</b>	Pr.	Univ. BISKRA	Examinateur
<b>BOUMEHRAZ Mohamed</b>	M.C	Univ. BISKRA	Rapporteur



*À mon père et ma mère*

*À mes sœurs et mes frères*

*À tous mes amis*

# Remerciements

*Je remercie vivement Monsieur, **Hasseine Abdelmalek**, docteur en science à l'université de Biskra de m'avoir aidé par ses conseils précieux. , il m'a toujours guidé dans des thèmes de recherche tant originaux qu'intéressants. Je le remercie pour tout son support, sa disponibilité et surtout de m'avoir toujours accordé son estime et sa confiance. Je le remercie également de m'avoir intégré dans le monde de la recherche, le témoignage de sa confiance, de ses nombreux encouragements et de l'intérêt qu'il porte à mon avenir scientifique. Pour toutes ces raisons, je le remercie beaucoup.*

*Je remercie aussi Monsieur **Boumehras Mohamed**, enseignant de département d'automatique et maître de conférences à l'université de Biskra. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et ses qualités humaines.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur **Barkat Djamel**, professeur à l'université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.*

*J'adresse tous mes remerciements aux membres du jury, M. **Omari Mahmoud**, professeur à l'université de Biskra et M. **Belaidi Salah**, professeur à l'université de Biskra, qui ont accepté d'être examinateurs de cette thèse et qui ont apportés ainsi leurs contributions à ce manuscrit. Merci pour les remarques, suggestions et critiques qui m'ont permis d'en améliorer le contenu tout en me donnant de nouvelles voies de recherche pour l'avenir.*

*Je tiens à remercier particulièrement **LALADI Djemoui** pour son amitié et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.*

*Pour terminer, je tiens à remercier les collègues étudiants, le personnel de département de chimie industrielle, et tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre m'ont apporté leur soutien tout au long de mes études.*

## **TITRE : ETUDE EXPERIMENTALE ET PREDICTIVE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE DU SYSTEME TERNAIRE n-HEPTANE-TOLUENE-ANILINE**

### **Résumé**

Les données d'équilibre de liquide-liquide (LLE) des systèmes ternaires sont très importantes pour la simulation, la conception, l'optimisation et le contrôle de l'opération de séparation. Les investigations de LLE sur les systèmes ternaires ont été le sujet de beaucoup d'intérêt ces dernières années.

Dans ce travail nous avons tenu à présenter un développement d'un modèle de transfert de matière, pour la prédiction des équilibres liquide-liquide du système ternaire (n-heptane+toluène+aniline). Plusieurs de théories de transfert de matière sont généralement utilisées pour l'élaboration d'un tel modèle. A notre travail on présentera la loi de transfert de matière, le plus fréquemment utilisée est celle de Maxwell Stefan. Le calcul des paramètres d'interactions est recommandé pour l'estimation des coefficients d'activité. Ces paramètres sont estimés par la minimisation de la fonction objective qui est basée sur une structure simple et adaptée de l'algorithme génétique couplé avec la méthode de Newton-Raphson cet dernier est une procédure séquentielle itérative permet le couplage des équations de l'équilibre et le transfert de matière.

En conclusion, les résultats obtenus de la prédiction de l'équilibre liquide-liquide sont comparés avec les valeurs expérimentales ces résultats obtenus justifient que le procédé d'optimisation recommandé est très pratique pour estimer les paramètres d'interactions du ce système ternaire.

**Mots clés:** Equilibre liquide-liquide; équations Maxwell Stefan; modèle thermodynamique ; algorithme génétique.

**TITLE: EXPERIMENTAL AND PREDICTIVE STUDY OF LIQUID-LIQUID  
EQUILIBRIUM OF TERNARY SYSTEM  
n-HEPTANE-TOLUENE-ANILINE**

**Abstract**

Liquid-liquid equilibrium (LLE) data of ternary systems are very important for simulation, design, optimization and control of separation operation. The LLE investigations of ternary systems have been the subject of much interest in recent years.

In this work we are presenting a development of a model of mass transfer, for the prediction of liquid-liquid equilibrium of the ternary system (n-heptane+toluene+aniline).

Several of theories of mass transfer are generally used for the development of such a model

At our work one will present the law of mass transfer, most frequently used is that of Maxwell Stefan. The calculation of the interactions parameters is recommended for the estimate of the activity coefficients. These parameters are estimated by the minimization of the objective function which is based on a structure simple and adapted genetic algorithm coupled with the Newton-Raphson method this last is an iterative sequential procedure allows the coupling of the equilibrium equations and the mass transfer.

In conclusion, the results obtained of the prediction of liquid-liquid equilibrium are compared with the experimental values these results obtained justify that the process of optimization recommended is very practical to estimate the interactions parameters of this ternary system.

**KEYWORDS:** liquid-liquid equilibrium, Maxwell Stefan equation; thermodynamic model; genetic algorithm.



# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	I
RÉSUMÉ.....	II
ABSTRACT.....	III
ᄡᄢᄣᄤᄥᄦ.....	IV
SOMMAIRE.....	V
LISTE DES FIGURES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>Chapitre 1 : Eléments bibliographiques sur l'extraction liquide- liquide</b>	
1.1 Principes – Définitions.....	3
1.2 Exemples d'extraction liquide-liquide.....	5
1.3 Equilibres isothermes.....	5
1.3.1 Notions.....	5
1.3.2 Représentation d'équilibre.....	5
1.3.2.1 Lecture des diagrammes ternaires.....	6
1.3.2.2 Règle des mélanges.....	7
1.4 Règles.....	10
1.4.1 Règle des phases.....	10
1.4.2 Règle d'équilibres.....	10
1.5 Composition Des Phases à l'équilibre.....	12
1.5.1 Les lignes d'équilibre.....	12
1.5.2 Le coefficient de distribution et courbe de distribution.....	13
1.5.3 Sélectivité.....	14
1.5.4 Facteur de Séparation.....	14
1.6 Méthode d'extraction.....	15
1.6.1 Schéma des procédés d'extraction liquide-liquide.....	15
1.6.2 Extraction à étage unique.....	16
1.6.3 Extraction à étages multiples.....	18
1.6.3.1 Extraction à courants croisés.....	18
1.6.3.2 Extraction à contre courant.....	21
1.7 Mise en œuvre de l'extraction.....	22
1.7.1 choix du solvant.....	22
1.7.1.1 Sélectivité du solvant.....	22
1.7.1.2 Régénération et recyclage du solvant.....	23
1.7.1.3 Densité.....	23
1.7.1.4 Tension interfaciale.....	23
1.7.1.5 Autres propriétés.....	23
1.8 Appareillages.....	24
1.8.1 Classification.....	24
1.8.1.1 Séparation des phases par gravité.....	24
A) Appareils sans apport d'énergie extérieur.....	24
- Colonne à pulvérisation.....	24
- Tours à chicanes.....	25
- Colonnes à plateaux perforés.....	26



- Colonnes à garnissage.....	27
B) Appareils avec apport d'énergie extérieure.....	28
- Mélangeur-décanteur.....	28
- Colonne à agitateurs rotatifs .....	29
- Colonne à pulsation.....	29
1.8.1.2 Séparations des phases par force centrifuge.....	30
<i>Nomenclature du chapitre 1</i>	32

## **CHAPITRE 2 : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres entre phases.**

2.1 Introduction.....	33
2.2 Rappels thermodynamiques - effets de milieu.....	33
2.2.1 Enthalpie libre - potentiel chimique.....	33
2.2.2 Activité .....	35
2.2.3 Les modèles de coefficients d'activité.....	37
2.2.3.1 Equation NRTL (Non-Random, Two-Liquids).....	37
2.2.3.2 Le modèle UNIQUAC.....	38
2.2.4 Choix de modèle.....	40
2.2.5 Modélisation des équilibres Liquide-Liquide.....	41
2.2.5.1 Détermination des paramètres structuraux .....	41
2.2.5.2 Estimation des paramètres d'interactions binaire .....	42
2.2.5.3 Test du modèle.....	42
<i>Nomenclature du chapitre 2</i>	43

## **Chapitre 03 : Etude Expérimentale de l'équilibre liquide-liquide: n-heptane - toluène - aniline**

3.1 Matérielles et Technique expérimentale.....	44
3.1.1 Produits et propriétés physico-chimiques .....	44
a- Extractant (Solvant).....	44
b- Diluant.....	46
c- Soluté .....	46
3.1.2 Appareillage.....	48
3.2 Processus Expérimental.....	48
3.2.1 Mode opératoire.....	48
3.2.1.1 Courbe d'étalonnage.....	48
3.2.1.2 Construction de la courbe binodale.....	49
3.2.1.3 Construction des droites de conjugaison .....	49
3.3 Extrapolation des résultats.....	50
3.3.1 Analyse du raffinat .....	50
3.3.2 Analyse du l'extrait .....	52
3.4 Détermination du point critique .....	54
3.5 Interprétation des résultats.....	57
3.5.1 Evaluation des erreurs.....	57
3.5.2 Calcul d'erreurs .....	57
<i>Nomenclature du chapitre 3</i>	63

## **CHAPITRE 04 : Prédiction de l'équilibre liquide-liquide par les équations de Maxwell-Stefan**

4.1	Modèle mathématique détaillé .....	64
4.2	Les équation de Maxwell-Stefan .....	65
4.3	Résolution des équations de Maxwell-Stefan .....	67
4.3.1.	Solution directe .....	68
4.3.2.	Solution exacte .....	70
4.3.2.1.	Calcul des matrices de correction .....	73
4.3.2.2.	Formulation mathématique .....	74
4.4	Calcul des coefficients de transfert .....	74
4.5	Détermination des coefficients de diffusion .....	74
4.5.1	Calcul des coefficient de diffusion mutuelle .....	74
4.5.2	Calcul des coefficients de diffusion à dilution infinie .....	76
<i>Nomenclature du chapitre 4</i>		77

## **Chapitre 5. Algorithmes génétiques**

5.1	Historique .....	78
5.2	Définition .....	78
5.3	Organisation des algorithmes génétiques .....	79
5.4	Fonctionnement d'un algorithme génétique .....	79
5.5	Opérateurs génétiques .....	80
5.5.1.	Génération de la population initiale .....	80
5.5.2.	La sélection .....	81
5.5.2.1.	La méthode de roulette .....	81
5.5.2.2.	Méthode du classement par range .....	82
5.5.2.3.	Sélections par tournois .....	84
5.5.3.	Le croisement .....	84
5.5.3.1.	Croisement à un point .....	85
5.5.3.2.	Croisement à deux points .....	85
5.5.3.3.	Croisement à k points .....	85
5.5.3.4.	Croisement uniforme .....	86
5.5.4.	La mutation .....	86
5.5.4.1.	Mutation aléatoire .....	87
5.5.4.2.	Mutation uniforme .....	87
5.5.5.	Remplacement de la population .....	88
5.5.6.	L'élitisme .....	88
5.6.	Les paramètres d'un Algorithme Génétique .....	88
5.6.1.	La taille de la population .....	88
5.6.2.	Le nombre de générations .....	88
5.6.3.	La probabilité de croisement .....	88
5.6.4.	La probabilité de mutation .....	88
5.7	Procédure de estimation des paramètres d'interactions binaires par les algorithmes génétiques .....	89
<i>Nomenclature du chapitre 5</i>		91

## **Chapitre 6 : Résultats et interprétations**

6.1.	Introduction .....	92
<b>6.2.</b>	<b>Résultats expérimentaux</b> .....	<b>92</b>

6.2.1. Pureté des produits chimiques utilisés.....	92
6.2.2. Paramètres suivi l'extraction liquide-liquide.....	92
6.2.2.1. Courbe d'étalonnage.....	92
6.2.2.2. Courbes de miscibilité, droites d'équilibres et point critique.....	93
6.2.2.3. Courbe de distribution.....	96
6.2.2.4. Courbe de sélectivité.....	96
6.2.2.5. Facteur de séparation et la sélectivité .....	97
6.2.2. Fiabilité de données expérimentales.....	98
<b>6.3. Résultats théoriques.....</b>	<b>100</b>
6.3.1. Prédiction de l'équilibre liq-liq par un modèle de transfert de matière.....	100
6.3.1.1. Les données d'une simulation.....	100
6.3.1.2. Calcul des paramètres d'interactions du système .....	101
6.3.1.2.1. Application de l'algorithme génétique.....	101
A- L'effet de la taille de l'espace de recherche.....	101
B- L'effet de la taille de population.....	104
C- Nombre maximum des générations.....	105
D- L'effet de la méthode de sélection .....	106
E- L'effet de probabilité de croisement et mutation.....	106
6.3.1.2.2. Paramètres a suivi.....	107
6.3.1.2.3 Validation de modèle.....	116
6.3.2 Prédiction de l'équilibre liquide-liquide par des modèles semi prédictive (thermodynamique).....	118
6.3.2.1. Calcul des paramètres d'interactions du système.....	118
6.3.2.1.1. Application de l'algorithme génétique.....	118
A- L'effet de la taille de l'espace de recherche.....	118
B- L'effet de la taille de population.....	119
C- Nombre maximum des générations.....	120
D- L'effet du méthode de sélection .....	121
E- L'effet du probabilité de croisement et mutation .....	122
6.3.2.1.2. Paramètres a suivi.....	122
6.3.2.2.3 Validation de modèle.....	126
<i><b>Nomenclature du chapitre 6</b></i> .....	128
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>129</b>
<b>ANNEXES</b>	
<b>ANNEXE A .....</b>	<b>132</b>
<b>ANNEXE B .....</b>	<b>140</b>
<b>ANNEXE C .....</b>	<b>145</b>
<b>ANNEXE D .....</b>	<b>148</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIES.....</b>	<b>149</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure (1.1)</b>	Schéma d'un bac mélangeur décanteur.	4
<b>Figure (1.2)</b>	Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.	6
<b>Figure (1.3)</b>	Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.	8
<b>Figure (1.4)</b>	Représentation d'un mélange ternaire sur un triangle rectangle.	9
<b>Figure (1.5)</b>	Droite d'équilibre du ternaire liquide	12
<b>Figure (1.6)</b>	Courbe de distribution.	13
<b>Figure (1.7)</b>	courbe de sélectivité.	14
<b>Figure (1.8)</b>	Schéma de l'extraction à étage unique.	16
<b>Figure (1.9)</b>	Suivi de l'extraction à étage unique.	16
<b>Figure (1.10)</b>	Schéma de l'extraction à trois étages.	19
<b>Figure (1.11)</b>	Suivi de l'extraction à étages multiples.	19
<b>Figure (1.12)</b>	Schéma de principe de l'extraction continue à contre-courant	21
<b>Figure (1.13)</b>	Sélectivité d'un solvant	22
<b>Figure (1.14)</b>	Colonnes à pulvérisation.	25
<b>Figure (1.15)</b>	Tours à chicanes.	26
<b>Figure (1.16)</b>	Colonne à plateaux perforés.	27
<b>Figure (1.17)</b>	groupe de mélangeurs-décanteurs fonctionnant à contre-courant.	29
<b>Figure (1.18)</b>	contacteur à disques rotatifs (RDC), colonne à pulsation.	30
<b>Figure (1.19)</b>	Extracteur Podbielniak	31
<b>Figure (3.1)</b>	structure moléculaire de l'aniline	44
<b>Figure (3.2)</b>	différente structure moléculaire de toluène	47
<b>Figure (4.1)</b>	Représentation discrétisée de l'interface	64
<b>Figure (5.1)</b>	Structure d'un chromosome	79
<b>Figure (5.2)</b>	Cible divisée en secteurs proportionnels au fitness	82
<b>Figure (5.3)</b>	Attribution des fitness de classement	83
<b>Figure (5.4)</b>	Cible divisée en secteurs proportionnels aux fitness de classement	83
<b>Figure (5.5)</b>	Principe du croisement de deux chromosomes	84
<b>Figure (5.6)</b>	Croisement à un point	85
<b>Figure (5.7)</b>	Croisement à deux points	85
<b>Figure (5.8)</b>	Croisement à k points	85
<b>Figure (5.9)</b>	Croisement uniforme	86
<b>Figure (5.10)</b>	Principe de la mutation d'un chromosome	87
<b>Figure (5.11)</b>	Représentation d'une mutation aléatoire	87
<b>Figure (5.12)</b>	Représentation d'une mutation uniforme	87
<b>Figure (5.13)</b>	Fonctionnement d'un Algorithme génétique	90
<b>Figure (6.1)</b>	courbe d'étalonnage de binaire n-heptane+toluène obtenu à 20°C.	93

<b>Figure (6.2)</b>	courbe de miscibilité de système n-heptane+toluène+aniline et le point critique	94
<b>Figure (6.3)</b>	les droites d'équilibres de système n-heptane+toluène+aniline à 20°C	95
<b>Figure (6.4)</b>	Comparaison la courbe de miscibilité du système ternaire n-heptane+toluène+aniline	95
<b>Figure (6.5)</b>	Isotherme de distribution pour le système n-heptane+ toluène+ aniline	96
<b>Figure (6.6)</b>	Isotherme de sélectivité pour le système n-heptane+toluène+aniline.	96
<b>Figure (6.7)</b>	sélectivité de système n-heptane(1)+ toluène(2)+ solvant (3) à 20°C	98
<b>Figure (6.8)</b>	corrélation de Othmer-tobie du système n-heptane(1)+toluène(2)+aniline(3)	99
<b>Figure (6.9)</b>	corrélation de hand du système n-heptane(1)+toluène(2)+aniline(3)	99
<b>Figure (6.10)</b>	effet de la taille de population sur la fonction objective pour la méthode exacte+NRTL).	104
<b>Figure (6.11)</b>	effet de la taille de population sur la fonction objective pour la méthode Exacte+UNIQUAC).	104
<b>Figure (6.12)</b>	effet de la génération sur la fonction objective pour la méthode Exacte +NRTL).	105
<b>Figure (6.13)</b>	effet de la génération sur la fonction objective pour la méthode Exacte+uniquac).	105
<b>Figure (6.14)</b>	comparaison les droites d'équilibre (méthode directe+NRTL)	114
<b>Figure (6.15)</b>	comparaison les droites d'équilibre (méthode directe+UNIQUAC)	114
<b>Figure (6.16)</b>	comparaison les droites d'équilibre (méthode exacte+NRTL)	115
<b>Figure (6.17)</b>	comparaison les droites d'équilibre (méthode exacte+UNIQUAC)	115
<b>Figure (6.18)</b>	l'effet de population sur la fonction objective (NRTL)	120
<b>Figure (6.19)</b>	l'effet de population sur la fonction objective (UNIQUAC)	120
<b>Figure (6.20)</b>	l'effet de génération sur la fonction objective (NRTL)	121
<b>Figure (6.21)</b>	l'effet de génération sur la fonction objective (UNIQUAC)	121
<b>Figure (6.22)</b>	comparaison les droites d'équilibre (NRTL)	125
<b>Figure (6.23)</b>	comparaison les droites d'équilibre (UNIQUAC)	125

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau (1.1)</b>	différentes applications de l'extraction liquide-liquide dans les industries	4
<b>Tableau (2.1)</b>	Décomposition UNIQUAC de n-heptane, Toluène et aniline.	41
<b>Tableau (2.2)</b>	paramètres structuraux de n-heptane, toluène et aniline	42
<b>Tableau (3.1)</b>	Propriétés Physiques de l'Aniline obtenus à l'aide de Component Plus (ProSim Plus Simulator).	45
<b>Tableau (3.2)</b>	Propriétés Physiques de n-heptane obtenus à l'aide de Component Plus (ProSim Plus Simulator).	46
<b>Tableau (3.3)</b>	Propriétés Physiques de toluène obtenus à l'aide de Component Plus (ProSim Plus Simulator).	48
<b>Tableau (3.4)</b>	détermination du point critique	56
<b>Tableau (4.1)</b>	liste des inconnues	65
<b>Tableau (6.1)</b>	résultats de la miscibilité du système ternaire n-heptane+toluène+ aniline	93
<b>Tableau (6.2)</b>	Equilibre liquide-liquide du système ternaire n-heptane+toluène+aniline	94
<b>Tableau (6.3)</b>	coefficient de distribution et facteur de séparation de système n-heptane+toluène+aniline à 20°C	97
<b>Tableau (6.4)</b>	coefficient de distribution et facteur de séparation de système n-heptane+toluène+ méthanol à 20°C	97
<b>Tableau (6.5)</b>	coefficient des corrélation et facteur de régression	98
<b>Tableau (6.6)</b>	effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD, pour la méthode exacte et NRTL	101
<b>Tableau (6.7)</b>	effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD, pour la méthode exacte et UNIQUAC	102
<b>Tableau (6.8)</b>	effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD, pour la première approximation de la méthode directe et NRTL.	102
<b>Tableau (6.9)</b>	effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD, pour la première approximation de la méthode directe et UNIQUAC.	102
<b>Tableau (6.10)</b>	effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD, pour la deuxième approximation de la méthode directe et NRTL.	103
<b>Tableau (6.11)</b>	effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD, pour la deuxième approximation de la méthode directe et UNIQUAC	103
<b>Tableau (6.12)</b>	paramètres d'interaction binaire de UNIQUAC du système ternaire n-heptane+toluène+aniline a 20°C.	103
<b>Tableau (6.13)</b>	paramètres d'interaction binaire de NRTL du système ternaire n-heptane+toluène+aniline a 20°C	104

<b>Tableau (6.14)</b>	effet de la méthode de sélection et la probabilité de sélection sur RMSD	106
<b>Tableau (6.15)</b>	effet de probabilité de croisement sur la valeur de RMSD	107
<b>Tableau (6.16)</b>	effet de probabilité de mutation sur la valeur de RMSD	107
<b>Tableau (6.17)</b>	comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane+toluène+aniline a 20°C (première approximation de la méthode directe +UNIQUAC)	108
<b>Tableau (6.18)</b>	comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane+toluène+aniline a 20°C (première approximation de la méthode directe +NRTL).	109
<b>Tableau (6.19)</b>	comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane+toluène+aniline a 20°C (deuxième approximation de la méthode directe +NRTL).	110
<b>Tableau (6.20)</b>	comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane +toluène+aniline a 20°C (deuxième approximation de la méthode directe +UNIQUAC).	111
<b>Tableau (6.21)</b>	comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane +toluène+aniline a 20°C (la méthode exacte +NRTL)	112
<b>Tableau (6.22)</b>	comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane+toluène+aniline a 20°C (la méthode exacte +UNIQUAC)	113
<b>Tableau (6.23)</b>	valeurs de RMSD pour différents techniques et modèles	116
<b>Tableau (6.24)</b>	liste des systèmes ternaires étudiés pour confirmer GA utilisé avec leurs références	116
<b>Tableau (6.25)</b>	les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes réferies (NRTL +méthode exacte)	117
<b>Tableau (6.26)</b>	les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes réferies (UNIQUAC+méthode exacte).	118
<b>Tableau (6.27)</b>	l'effet de l'espace de recherche (bonde) sur la valeur de RMSD, de système n-heptane+toluène+aniline à 20°C, (NRTL)	119
<b>Tableau (6.28)</b>	l'effet de l'espace de recherche (bonde) sur la valeur de RMSD, de système n-heptane+toluène+aniline à 20°C, (UNIQUAC)	119
<b>Tableau (6.29)</b>	effet de la méthode de sélection et la probabilité de sélection sur RMSD	122
<b>Tableau (6.30)</b>	effet de probabilité de croisement sur la valeur de RMSD.	122
<b>Tableau (6.31)</b>	effet de probabilité de mutation sur la valeur de RMSD	122
<b>Tableau (6.32)</b>	comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane+toluène+aniline a 20°C (UNIQUAC)	123

<b>Tableau (6.33)</b>	comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane+toluène+aniline a 20°C (NRTL).	124
<b>Tableau (6.34)</b>	valeurs de RMSD pour différents techniques et modèles	125
<b>Tableau (6.35)</b>	les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes référés (NRTL).	126
<b>Tableau (6.36)</b>	les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes référés (UNIQUAC).	127



# *Introduction*



## *Introduction générale :*

Les hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène, toluène et xylène sont considérés essentiels dans l'industrie chimique parce que la source de beaucoup de produits chimiques organiques. Ces composés aromatiques sont présents en naphta. Les composés aromatiques de grande pureté sont difficiles à être séparés utilisant l'opération de distillation ordinaire. Puisqu'ils ont des points d'ébullition dans une gamme étroite [1]. L'extraction liquide-liquide est, donc un meilleur choix pour séparer les composés aromatiques du naphta, car ils sont solubles dans une série des solvants organiques ou ioniques et son avantage réside dans sa simplicité et surtout sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés [2,3]. Par conséquent de par cette importance de l'extraction liquide-liquide, des programmes de recherche sont constamment élaborés, touchant les deux aspects : expérimental et prédictif.

Dans ce travail, les données de l'équilibre d'extraction liquide-liquide du système ternaire : **n-Heptane-Toluène-Aniline** sont obtenues à partir d'observations expérimentales. Les résultats expérimentaux seront analysés et utilisés pour la détermination des paramètres d'interactions des modèles thermodynamiques tels que : UNIQUAC, NRTL, UNIFAC.

Les valeurs optimales de ces paramètres seront obtenues par le biais de méthodes d'optimisations sans ou avec contraintes, telles que celle basée sur l'approche de l'algorithme génétique [4] couplé avec une méthode itérative de type Newton Raphson.

Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

**Dans le chapitre I**, on réunir toutes les informations disponibles dans la littérature pour caractériser et expliquer le phénomène de l'extraction liquide-liquide. Des définitions ainsi que des notions de bases sont brièvement rappelées.

**Le chapitre II**, présente les différentes informations sur la thermodynamique de l'équilibre liquide-liquide puis nous vous présenté quelque modèles thermodynamiques utilisés dans ce travail, a la fin de ce chapitre on discuté en détail sur la procédure de détermination des paramètres d'interactions de notre système ternaire.

**Une présentation** des principaux produits utilisés, ainsi que le mode opératoire et les méthodes d'analyses feront l'objet d'une première section du 3<sup>ème</sup> chapitre. Dans une seconde section, il sera présenté le procédure de calcul des compositions dans chaque phase et a la fin de ce chapitre nous calculons les différents erreurs possible.

**La synthèse bibliographique** conduira deux modèles de transfert de matière basés sur la résolution des équations de Maxwell-Stefan, dans ce travail on couplé ces modèles avec les équations de l'équilibre pour la prédiction de l'équilibre liquide-liquide survenus lors de l'utilisation du notre système. Dans un premier temps, on analysera les modèles en explicitant ses hypothèses fondatrices et en déterminant ses paramètres ce qui fera l'objet du 4<sup>ème</sup> chapitre.

**Dans le chapitre 5**, reprennent les notions de base, définitions et la procédure de fonctionnement des algorithmes génétiques en détail.

**Enfin, dans la première section de chapitre 6** nous présentons les différents résultats expérimentaux, ces résultats sont utilisés dans la deuxième section de la simulation et l'optimisation par l'application d'un algorithme d'optimisation de type génétique, les résultats obtenus sont comparés avec celles dans la première section.

Toujours, dans même chapitre Nous avons vérifié la validité de notre programme en résolvant des problèmes de l'équilibre liquide-liquide que l'on retrouve dans la littérature. Les résultats obtenus sont comparables a ceux publiés dans la littérature.

**Le manuscrit se termine** par une conclusion générale qui synthétise les résultats obtenus durant ce travail de recherche et les perspectives qu'il ouvre.

**Nous avons regroupé en annexe** certaines techniques et résultats qui sont utilisés dans ce travail comme suivant :

**L'annexe A**, on donne les différentes conditions opératoire pour l'étude expérimentale puis quel que résultats expérimentales et techniques utilisés dans notre étude expérimentale ;

**Dans l'annexe B** Nous présentons en détail la démonstration et les formulations recommandés pour le calcul de facteur thermodynamique pour différents modèles thermodynamiques utilisées ;

**A l'annexe C**, nous exposons les différentes relations qui sont utilisés dans l'algorithme génétique ;

**A la fin de cette section, l'annexe D** présente les différents outils de programmation ainsi leurs définitions.

## ***CHAPITRE 1***

---

### ***Eléments bibliographiques sur l'extraction liquide- liquide***

1.1 Principes – Définitions.....	3
1.2 Exemples d'extraction liquide-liquide.....	5
1.3 Equilibres isothermes.....	5
1.3.1 Notions.....	5
1.3.2 Représentation d'équilibre.....	5
1.3.2.1 Lecture des diagrammes ternaires.....	6
1.3.2.2 Règle des mélanges.....	7
1.4 Règles.....	10
1.4.1 Règle des phases.....	10
1.4.2 Règle d'équilibres.....	10
1.5 Composition Des Phases à l'équilibre.....	12
1.5.1 Les lignes d'équilibre.....	12
1.5.2 Le coefficient de distribution ou de partage et courbe de Distribution.....	13
1.5.3 Sélectivité.....	14
1.5.4 Facteur de Séparation.....	14
1.6 Méthode d'extraction.....	15
1.6.1 Schéma des procédés d'extraction liquide-liquide.....	15
1.6.2 Extraction à étage unique.....	16
1.6.3 Extraction à étages multiples.....	18
1.6.3.1 Extraction à courants croisés.....	18
1.6.3.2 Extraction à contre courant.....	21
1.7 Mise en œuvre de l'extraction.....	22
1.7.1 choix du solvant.....	22
1.7.1.1 Sélectivité du solvant.....	23
1.7.1.2 Régénération et recyclage du solvant.....	23
1.7.1.3 Densité.....	23
1.7.1.4 Tension interfaciale.....	23
1.7.1.5 Autres propriétés.....	23
1.8 Appareillages.....	24
1.8.1 Classification.....	24
1.8.1.1 Séparation des phases par gravité.....	24
A) Appareils sans apport d'énergie extérieur.....	24
- Colonne à pulvérisation.....	24
- Tours à chicanes.....	25
- Colonnes à plateaux perforés.....	26
- Colonnes à garnissage.....	27
B) Appareils avec apport d'énergie extérieure.....	28
- Mélangeur-décanteur.....	28
- Colonne à agitateurs rotatifs.....	29
- Colonne à pulsation.....	29
1.8.1.2 Séparations des phases par force centrifuge.....	30
<b>Nomenclature du chapitre 1</b> .....	32

## *Eléments Bibliographiques Sur L'extraction Liquide- Liquide*

### **1.1 PRINCIPES – DEFINITIONS**

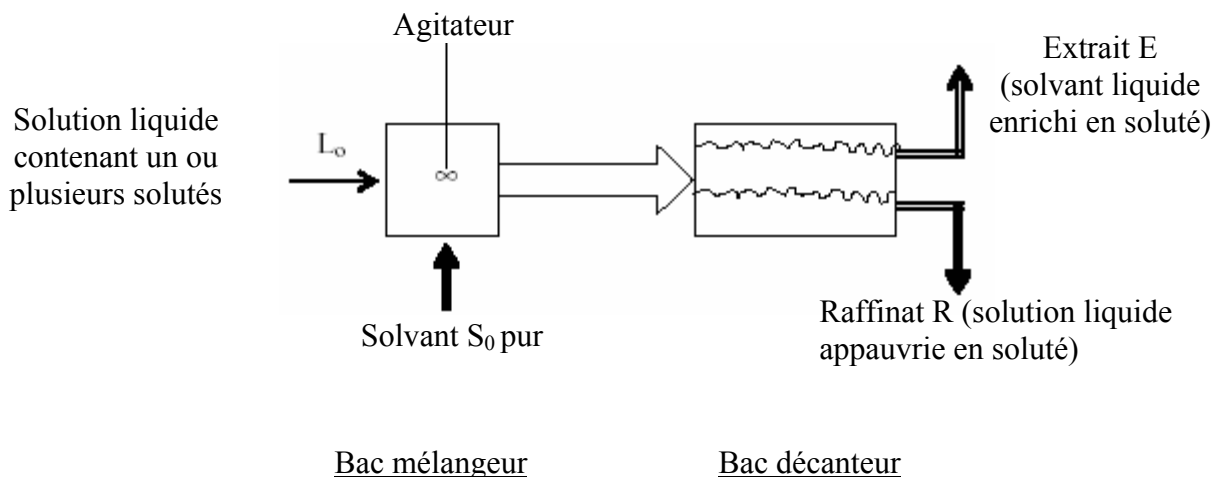
L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Les méthodes d'extraction se basent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

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [5]:

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

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives (Figure 1.1):

- La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en oeuvre d'autre forces : force centrifuge, champs électrique...etc.



**Figure (1.1) :** Schéma d'un bac mélangeur décanteur.

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide.

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

Le Tableau (1.1) donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique.

<i>Application et état d'activités de l'extraction liquide-liquide</i>						
Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire et Pharmaceutique	Métallurgique	Nucléaire	Environnementale
Applications	*Production d'aromatiques *Purification du pétrole *Alkylation	*synthèse de Polymère Fibres, Pesticides, Herbicides...	*Récupération des antibiotiques et Vitamines * Purification des produits génétiques	*Récupération et purification des métaux	*Traitement des déchets	*Traitement des eaux polluées *Récupération et recyclage de sous-produits.
Activités	Optimisation de Procédés	Optimisation et développement du procédé	Optimisation et développement du procédé	Recherche de solvants plus efficaces	Développement de procédés	Optimisation et développement du procédé

**Tableau (1.1) :** différentes applications de l'extraction liquide-liquide dans les industries.

### **1.2 EXEMPLES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

- Si l'on souhaite éviter le choc thermique conduisant à la destruction des molécules, l'extraction est une opération séduisante que l'on préfère même à la distillation à basse température. Par exemple les longues chaînes d'acides gras peuvent être séparés des huiles végétales par distillation sous vide mais de façon plus économique par extraction liquide avec le propane liquide.
- Le tantale et le niobium peuvent être séparés par une cristallisation fractionnée longue et délicate mais de façon plus aisée par extraction liquide d'une solution d'acide fluorhydrique par le méthyl isobutyl kétone (MIBK).
- L'extraction liquide-liquide est largement développée dans le secteur de l'hydrométallurgie en séparant les métaux en solution et le traitement des combustibles nucléaires irradiés de manière plus économique que par des méthodes mettant en jeu des réactions chimiques qui conduisent notamment à la formation de sous-produits à stocker ou à traiter.
- Les aromatiques et hydrocarbures paraffiniques qui ont des poids moléculaires voisins et des pressions de vapeurs saturantes voisines ne permettent pas d'envisager leur séparation par distillation. L'extraction liquide-liquide est en revanche tout à fait possible par de nombreux solvants comme le dioxyde de soufre liquide et le diéthylène glycol.
- De nombreux produits pharmaceutiques instables ou thermosensibles comme la pénicilline sont obtenus dans des mélanges si complexes que seule l'extraction par solvant répond aux exigences de la procédure [6].

### **1.3 EQUILIBRES ISOTHERMES**

#### **1.3.1 NOTIONS :**

Théoriquement, lorsqu'un corps se trouve dans deux phases, l'état d'équilibre est atteint lorsque le potentiel chimique de ce corps est identique dans les deux phases.

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 \quad (1.1)$$

Ou bien tout simplement, on dit qu'on atteint l'équilibre dans un système lorsqu'il n'est plus possible en améliorant le contact des phases et la durée de contact de modifier la composition des phases résultantes (voir le chapitre 2).

#### **1.3.2 REPRESENTATION D'EQUILIBRE**

De tels système ternaire sont représentés par des triangle, soit équilatéraux, dont les cotés sont gradués en fraction massique/ou molaire des constituants, soit par des triangles isocèles, dont



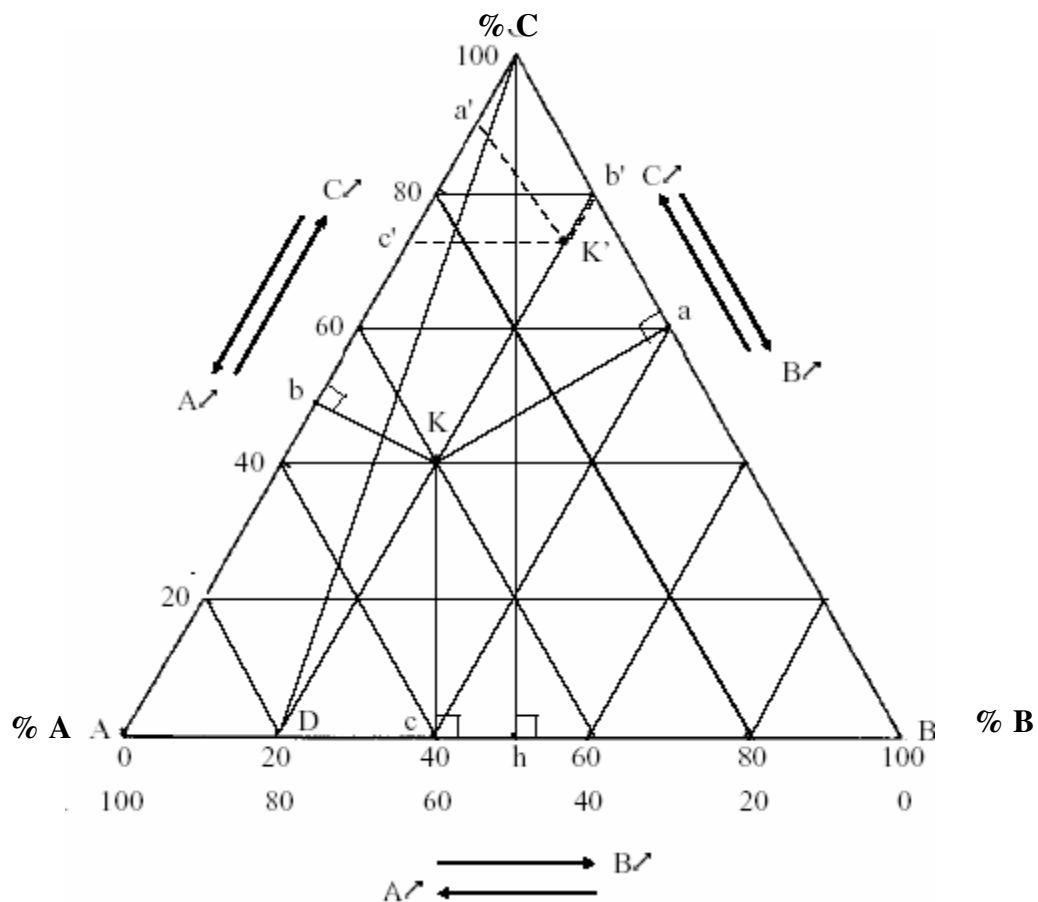
## CHAPITRE 1 : éléments bibliographiques sur l'extraction liquide- liquide

les cotes de l'angle droit sont gradués en fraction massique des constituants. Les sommets du triangle correspondant aux corps pur, les points se trouvant sur les cotés correspondant aux système binaires, les points à l'intérieur du triangle correspondant aux mélange ternaire.

### 1.3.2.1 Lecture des diagrammes ternaires

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

Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) A-B, B-C, A-C. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que  $\% A + \% B + \% C = 100 \%$ . La figure (1.2) rappelle les règles de lecture du diagramme.



**Figure (1.2) :** Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations différentes manières (figure 1. 2) :

- 1- Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux côtés

## ***CHAPITRE 1 : éléments bibliographiques sur l'extraction liquide- liquide***

---

$K_a + K_b + K_c$  est égale à la longueur de la hauteur  $Ch$  du triangle ABC. La hauteur  $Ch$  représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100 % de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

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

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

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

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

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

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

$CA = Ca' + a'c' + c'A$ , soit  $CA = CB = AB = 100 \% = Ca' + Cb' + Ac'$  et les fractions de chaque constituant sont :

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

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

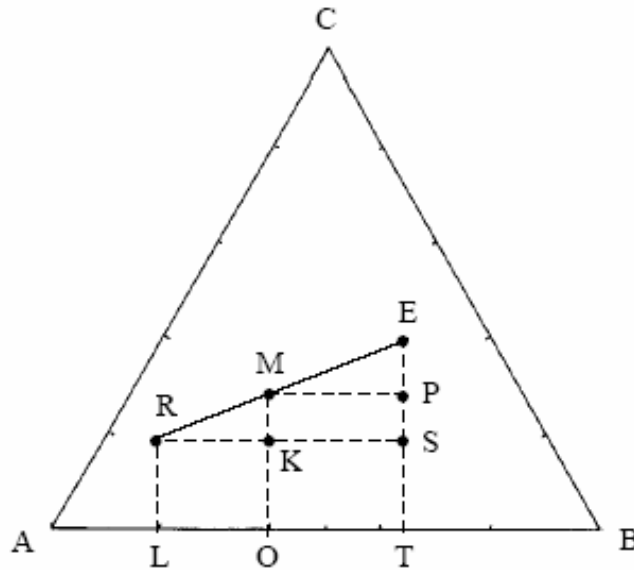
$$\% C = Ac' = 70 \% C$$

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

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique...

### **1.3.2.2 Règle des mélanges : relation barycentrique**

Considérons un mélange ternaire (A + B + C) de masse  $R_{kg}$  qui est mélangé à un mélange ternaire (A + B + C) de masse  $E_{kg}$  mais de composition distincte. Le point M représentatif du ternaire (A + B + C) final a une composition intermédiaire entre R et E qui se situe graphiquement en un point de la droite RE dont on peut déterminer la position en écrivant les bilans massiques à l'aide de la figure (1.3).



**Figure (1.3) :** Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.

**• Bilan massique global**

$$R + E = M$$

R : masse (kg) du mélange R

E : masse (kg) du mélange E

M : masse (kg) du mélange M

**• Bilan massique sur le constituant C**

$$R.x_R + E.x_E = M.x_M$$

$x_R = \overline{RL}$  = pourcentage de C dans R

$$R.x_R + E.x_E = (R + E).x_M$$

$x_E = \overline{ET}$  = pourcentage de C dans E

$x_M = \overline{MO}$  = pourcentage de C dans M

Soit :

$$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R} = \frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} \tag{1.2}$$

Les relations dans les triangles semblables donnent  $\frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}}$  (1.3)

(1.2) et (1.3) conduit à la règle des phases ou règle des segments inverses :

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}} \tag{1.4}$$

Cette relation permet de positionner le point M à partir des masses R et E.

Ainsi lorsque  $\frac{R}{E} > 1$ , le point M est plus proche de R que de E.

Si  $\frac{R}{E} < 1$ , le point M est plus proche de E que de R.

- Les bilans massiques sur les trois constituants conduisent aux relations qui traduisent le fait que le point M est le barycentre des points R et E affectés de coefficients égaux aux masses totales des mélanges correspondants[7].

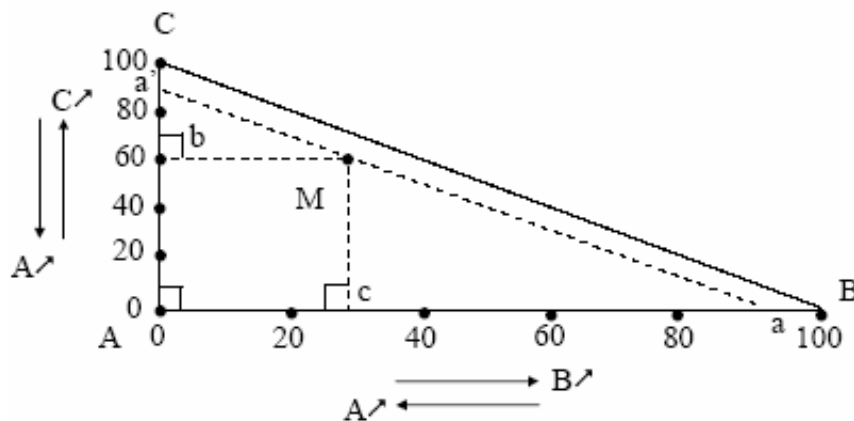
**Représentation des ternaires sur des diagrammes rectangulaires**

Les relations d'équilibre liquide-liquide sont rarement disponibles sous forme analytique de sorte qu'une opération d'extraction liquide-liquide s'effectue graphiquement.

L'utilisation des triangles équilatéraux décrits précédemment impose des échelles équivalentes pour chaque binaire. Si l'on souhaite augmenter la précision d'un tracé il est nécessaire de dilater une ou deux échelles, et dans ce cas on peut utiliser soit les triangles rectangles, soit les triangles isocèles, soit des triangles rectangles-isocèles. C'est en particulier nécessaire lorsque la variation de la concentration de l'un des constituants au cours de l'extraction reste faible.

Pour les triangles isocèles les graduations de 0 à 100 % sont maintenues sur chaque côté du triangle.

Dans le cas des triangles rectangles il suffit de graduer de 0 à 100 % les deux côtés de l'angle droit comme représenté sur la figure (1.4). [8].



**Figure (1.4) :** Représentation d'un mélange ternaire sur un triangle rectangle.

A partir du point M représentant le ternaire A + B + C, les parallèles aux 3 côtés donnent des segments bM et Mc dont les longueurs correspondent au pourcentage du constituant du sommet opposé soit

$$\overline{bM} = Ac = \%B = 30\%$$

$$\overline{Mc} = Ab = \%C = 60\%$$

Par différence on en déduit  $\overline{Ca'} = aB = \%A = 10\%$

## 1.4 REGLES

### 1.4.1 Règle des phases :

L'extraction liquide-liquide est régie comme d'autre phénomène par une loi très due à W.GIBBS et que l'on connaît sous le nome de règle des phases, cette règle est exprimée par la formule suivante :

$$\phi + v = Nc + 2 \Leftrightarrow v = Nc + 2 - \phi \quad (1.5)$$

$\phi$  : nombre des phases

$v$  : Variance

$Nc$  : nombre de constituants.

Pour un système ternaire avec deux phases la règle des phases donne

$$v = 3+2-2$$

Soit  $v = 3$

C'est-à-dire que le système est caractérisé par trois paramètres indépendants, ces paramètres sont : la température, la pression et la concentration des constituants du système. Dans le cas ou la température et la pression sont constantes, le système sera caractérisé par une seul variable c'est la concentration de l'un de ses constituants.

### 1.4.2 Règle d'équilibres

Seules les transformations réversibles peuvent évoluer dans le système d'équilibre, ce qui donne quatre principales conditions d'équilibre

1- pour  $S$  et  $V$  constantes  $U$  est minimale

2- pour  $S$  et  $P$  constantes  $H$  est minimale

3- pour  $V$  et  $T$  constantes  $F$  est minimale

4- pour  $P$  et  $T$  constantes  $G$  est minimale

Comme les transformations liées au changement de composition du système sont étudiées sous pression et température constantes, l'état d'équilibre est basé sur la quatrième condition, L'énergie  $G$  (énergie de Gibbs) est minimale si

$$dG = 0 \quad (1.6)$$

Pour un système ternaire à deux phases, si sa température et sa pression sont fixées on peut écrire :

$$dG = \left( \frac{\partial G^1}{\partial n_1^1} \right)_{T,P,n_2,n_3} dn_1^1 + \left( \frac{\partial G^1}{\partial n_2^1} \right)_{T,P,n_1,n_3} dn_2^1 + \left( \frac{\partial G^1}{\partial n_3^1} \right)_{T,P,n_1,n_2} dn_3^1 + \left( \frac{\partial G^2}{\partial n_1^2} \right)_{T,P,n_2,n_3} dn_1^2 + \left( \frac{\partial G^2}{\partial n_2^2} \right)_{T,P,n_1,n_3} dn_2^2 + \left( \frac{\partial G^2}{\partial n_3^2} \right)_{T,P,n_1,n_2} dn_3^2$$

Pour un système isolé  $dn_i^1 + dn_i^2 = 0$

Donc :

$$dG = \left[ \left( \frac{\partial G^1}{\partial n_1^1} \right)_{T,P,n_2,n_3} - \left( \frac{\partial G^2}{\partial n_1^2} \right)_{T,P,n_2,n_3} \right] dn_1^1 + \left[ \left( \frac{\partial G^1}{\partial n_2^1} \right)_{T,P,n_1,n_3} - \left( \frac{\partial G^2}{\partial n_2^2} \right)_{T,P,n_1,n_3} \right] dn_2^1 + \left[ \left( \frac{\partial G^1}{\partial n_3^1} \right)_{T,P,n_1,n_2} - \left( \frac{\partial G^2}{\partial n_3^2} \right)_{T,P,n_1,n_2} \right] dn_3^1$$

Pour  $dG = 0$

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial G^1}{\partial n_1^1} \right)_{T,P,n_2,n_3} &= \left( \frac{\partial G^2}{\partial n_1^2} \right)_{T,P,n_2,n_3} \\ \left( \frac{\partial G^1}{\partial n_2^1} \right)_{T,P,n_1,n_3} &= \left( \frac{\partial G^2}{\partial n_2^2} \right)_{T,P,n_1,n_3} \\ \left( \frac{\partial G^1}{\partial n_3^1} \right)_{T,P,n_1,n_2} &= \left( \frac{\partial G^2}{\partial n_3^2} \right)_{T,P,n_1,n_2} \end{aligned} \right\} \quad (1.7)$$

Posons  $\left( \frac{\partial G^K}{\partial n_i^K} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \mu_i^K$  alors que le système d'équations (1.7) peut s'écrire sous la forme

suivante :

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 \\ \mu_3^1 &= \mu_3^2 \end{aligned} \right\} \quad (1.8)$$

$\mu_i^K$  Représente le potentiel chimique du constituant (i) dans la phase (K).

Dans le cas d'équilibres des phases, le potentiel chimique peut être défini comme étant force motrice, lors du transfert de masse, il entérine un équilibre des phases.

Le système d'équations (1.8) nous permet de dire :

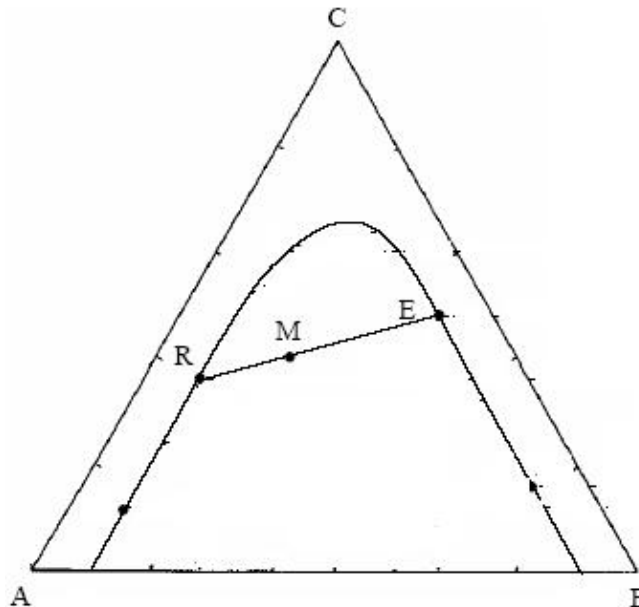
L'état d'équilibre d'un système est atteint, lorsque le potentiel chimique de chacun des constituants est identique dans les deux phases [8].

*Le système d'équations (1.8) est le point de départ de tous les calculs d'équilibres entre phases.*

### 1.5 Composition Des Phases à l'équilibre :

#### 1.5.1 Les lignes d'équilibre :

On entend par ligne d'équilibre. Le segment de droite qui joint les deux points figuratifs de deux phases en équilibre (E et R) et qui contient le point M (point figuratif du mélange global) (figure 1.5)



**Figure (1.5) :** Droite d'équilibre (de conjugaison ou conodale) du ternaire liquide dont le binaire A-B est partiellement miscible.

Bien souvent, on détermine les lignes d'équilibre à partir des données expérimentales, on réalise des séries de mélanges ternaires formant deux phases et on procède à l'analyse de celle-ci (méthode d'analyse des phases voir la partie expérimentale).

L'analyse de deux phases en équilibre, nous permet de déterminer les compositions des points figuratifs de chacune des deux phases (E et R) et de les situer sur le triangle de composition, la droite qui relie ces deux points représente une ligne d'équilibre (figure 1.5) [9].

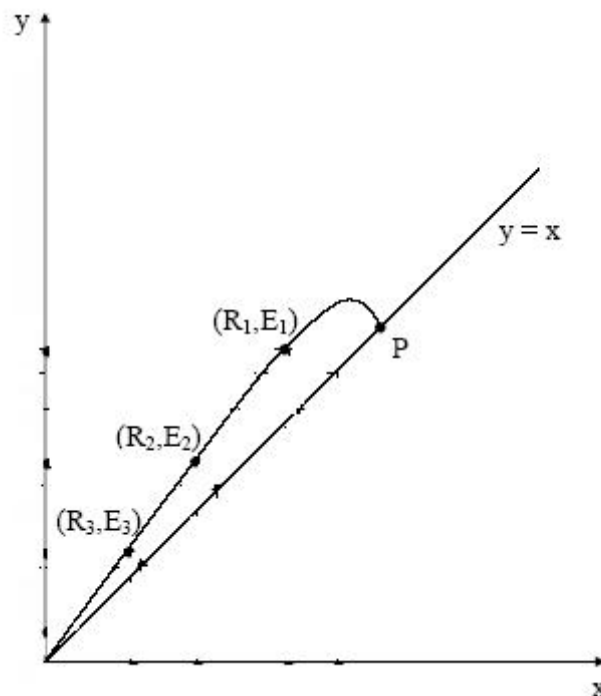
**1.5.2 Le coefficient de distribution ou de partage et courbe de distribution :**

Le coefficient de distribution ou de partage «  $D$  » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat en équilibre. Le coefficient de distribution  $D_i$  ( $i=1,2$  pour le n-heptane et toluène respectivement) est défini par [10]:

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

Où,  $x_{13}, x_{23}, x_{11}$  et  $x_{21}$ , , et sont les fraction molaire de n-heptane/ toluène dans la phase extrait et raffinat respectivement qui sont déterminé à partir de l'analyse des phases (voir partie la expérimentale).

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



**Figure (1.6) : Courbe de distribution**



**1.5.3 Sélectivité :**

La courbe de sélectivité représente la teneur en soluté dans l'extrait en fonction de celle du raffinat mais après élimination du solvant. Elle est obtenue de la même façon que la courbe de distribution remplaçant les concentration  $y_A$  et  $x_A$  par les concentrations des phases sans solvant  $Y_A$  et  $X_A$ .

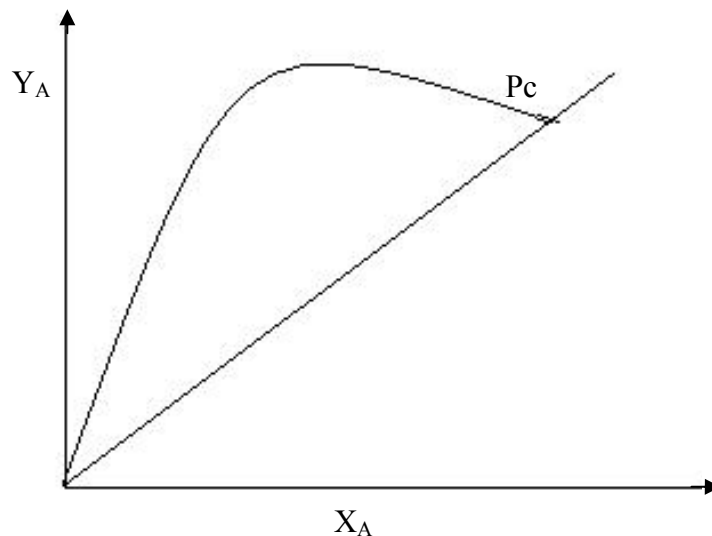
Tel que :

$$Y_A = \frac{y_A}{y_A + y_B}$$

$$X_A = \frac{x_A}{x_A + x_B}$$

Le degré de sélectivité d'un solvant est défini par [11] :

$$S = \frac{X_{22} / (X_{22} + X_{12})}{X_{21} / (X_{21} + X_{11})}$$



**Figure (1.7) : courbe de sélectivité**

**1.5.4 Facteur de Séparation :**

Dans le cas où l'on cherche à choisir un solvant pour séparer un soluté, on doit prendre également en compte la sélectivité pour le solvant 2 par rapport à celle du solvant 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation  $\beta$  qui donne par [12] :

$$\beta = \frac{\text{coefficient de distribution de soluté}}{\text{coefficient de distribution de diluant}} = \frac{(x_{23} / x_{21})}{(x_{13} / x_{11})}$$

## **1.6 METHODE D'EXTRACTION**

Une extraction peut être simple, dans ce cas elle consiste à mélanger intimement au moins trois corps formant plusieurs phases et à procéder à la séparation de ces phase lorsque l'équilibre est atteint.

Des extractions multiples peuvent être réalisées lorsque l'on veut appauvrir fortement un corps en soluté ou encore lorsque l'on veut enrichir fortement un solvant en ce soluté, dans le premier cas le corps sera traité par des portions successives de solvant fais, dans le deuxième cas une portions donnée de solvant sera mise en contact avec des portions successives des corps à extrait, les deux phases étant séparées après chaque mise en contact.

Les deux opérations d'appauvrissement et d'enrichissement peuvent s'effectuer en même temps par extraction à contre-courants.

Enfin, dans certains cas particuliers, on augmente encore l'efficacité de l'extraction en procédant à un reflux [13].

### **1.6.1 Schéma des procédés d'extraction liquide-liquide :**

Nous conviendrons dans ce qui suivra qu'à chaque étage ou plateau d'échange de matière l'équilibre théorique prévu par la thermodynamique est atteint. Les bacs mélangeur-décanteur sont disposés en série ou en parallèle. Les phases non miscibles sont mises en contact avec une circulation à co ou contre-courant. La procédure peut être menée en discontinu (batch) ou en continu. Le schéma de l'extraction à étage unique (figure 1.8) comprend :

- L'alimentation F (exprimé en masse pour le mode discontinu ou en débit massique pour le mode continu) qui contient le diluant A et le soluté à extraire C de fraction massique  $x_F$ .

- Le solvant  $S_0$  (en masse ou en débit massique) contenant le constituant B, pur de préférence. Si le solvant S est recyclé il peut contenir une teneur résiduelle en C de fraction massique  $y_0$ .

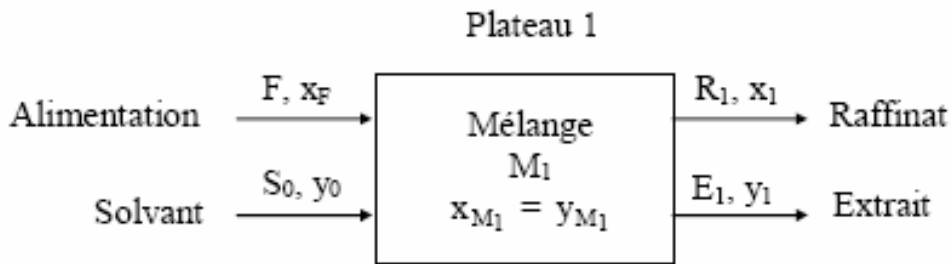
- L'addition de  $S_0$  et F conduit au mélange  $M_1$  (en masse ou en débit massique) de fraction massique globale en C :  $X_{M_1} = Y_{M_1}$

- La séparation des phases non miscibles du mélange  $M_1$  conduit à l'équilibre au raffinat  $R_1$  (en masse ou en débit massique) et à l'extrait  $E_1$  (en masse ou en débit massique) de fractions massiques respectives  $x_1$  et  $y_1$ .

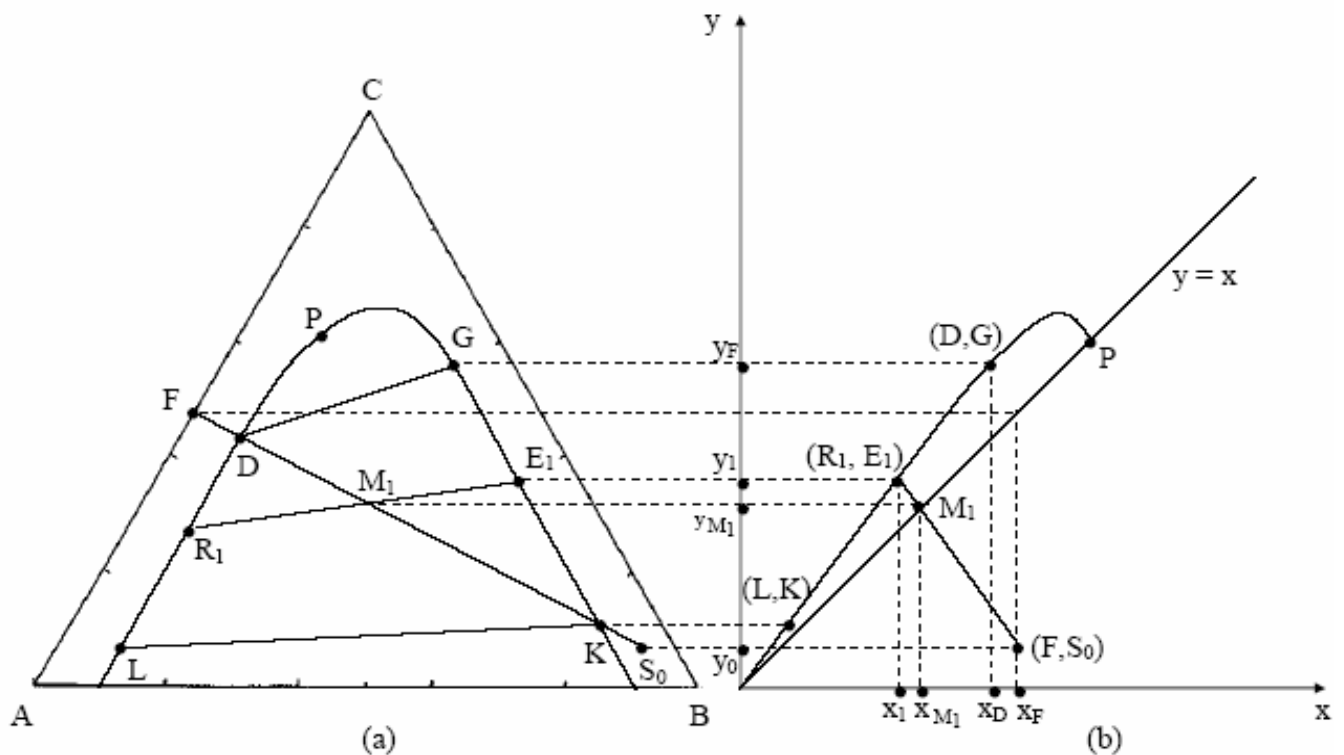
Lorsque plusieurs étages de séparation sont mis en oeuvre les courants et les titres qui circulent sont indicés par le numéro du plateau dont ils sont issus.

**1.6.2 Extraction à étage unique**

Ce mode opératoire est celui pratiqué en discontinu en laboratoire avec les ampoules à décanter. Il peut néanmoins être réalisé en continu et dans les deux cas le schéma du procédé peut être représenté par la figure 1.8. En nous intéressant plus particulièrement à l'évolution de la teneur en soluté C on peut étudier l'extraction sur le diagramme ternaire ou sur la courbe de distribution (figure 1.9).



**Figure (1.8) :** Schéma de l'extraction à étage unique.



**Figure (1.9) :** Suivi de l'extraction à étage unique.

## CHAPITRE 1 : éléments bibliographiques sur l'extraction liquide- liquide

Les conodales du diagramme triangulaire sont obtenues à partir de la courbe d'équilibre fournie par les données thermodynamiques du mélange ou à défaut accessible par l'expérience. En régime permanent, les bilans matière et la règle des segments inverses peuvent nous permettre d'accéder aux inconnues : les titres et les débits des phases sortantes à partir des données et optimiser les conditions en évaluant les débits maximum et minimum de solvant pour réaliser l'extraction souhaitée.

Ainsi si  $F$ ,  $S_0$ ,  $x_F$  et  $y_0$  sont fixés (figure I-9) on peut écrire :

$$\text{Le bilan matière global : } F + S_0 = M_1 = E_1 + R_1 \quad (1.9)$$

$$\text{Le bilan matière sur le soluté C : } F \cdot x_F + S_0 \cdot y_0 = M_1 \cdot x_{M_1} = E_1 \cdot y_1 + R_1 \cdot x_1 \quad (1.10)$$

La règle des segments inverses appliquée sur le soluté C des solutions initiales  $S_0$  et  $F$  :

$$\left( \frac{S_0}{F} \right) = \frac{x_F - x_{M_1}}{x_{M_1} - y_0} \quad (1.11)$$

La relation (1.11) permet d'accéder à  $x_{M_1}$  c'est-à-dire à la position de  $M_1$  sur le diagramme ternaire puisqu'il se situe également sur la droite  $F S_0$ . La conodale qui passe par  $M_1$  donne les coordonnées  $x_1$  et  $y_1$  des points  $R_1$  et  $E_1$  donc les valeurs des débits correspondants avec (1.9) et (1.10).

Plus précisément on dispose d'une nouvelle relation

$$\frac{E_1}{R_1} = \frac{M_1 - R_1}{R_1} = \frac{x_{M_1} - x_1}{y_1 - x_{M_1}} \quad (1.12)$$

A l'aide de cette dernière, de l'expression analytique  $y_1 = f(x_1)$  si elle est disponible, et de la relation (1.9) modifiée  $M_1 \cdot x_{M_1} = (M_1 - R_1) \cdot y_1 + R_1 \cdot x_1$ , il est possible de calculer les débits  $E_1$  et  $R_1$ .

Deux valeurs limites peuvent être envisagées pour le débit du solvant :

- Le débit de solvant minimum ; dans ce cas le point  $M_1$  se trouve en D pour lequel les teneurs en soluté C dans l'extrait et le raffinat sont respectivement obtenues graphiquement par les points G et D à l'aide de la conodale passant par D.
- Le débit de solvant maximum ; dans ce cas le point  $M_1$  se trouve en K et les teneurs en soluté C dans l'extrait et le raffinat sont respectivement obtenues graphiquement par les points K et L.

Les solutions initiales (F, S<sub>0</sub>) (figure 1.9) donnent un mélange biphasique de composition globale représentée par M<sub>1</sub>. La séparation des constituants dans chaque phase conduit à l'équilibre au point (R<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>) de concentration en soluté C (x<sub>1</sub>, y<sub>1</sub>). La cinétique de transfert du soluté dans chaque phase exige du temps et un dispositif adapté (bac mélangeur décanteur) pour mettre en contact les deux phases. Le point M<sub>1</sub> se déplace jusqu'à (R<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>) si l'on a tout mis en oeuvre pour atteindre l'équilibre ou entre M<sub>1</sub> et (R<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>) dans le cas contraire.

La pente de cette droite opératoire nous informe sur le rapport des débits des phases : le raffinat et l'extrait :

$$-\frac{R_1}{E_1} = \frac{y_1 - x_{M1}}{x_1 - x_{M1}} = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_F} \quad (1.13)$$

On retrouve une expression équivalente à (1.12) qui exprimait la règle des segments inverses.

Lorsque le solvant S est pur en B, le point (F, S<sub>0</sub>) se trouve sur l'axe des x, toujours dans le prolongement de la droite de pente  $-\frac{R_1}{E_1}$  mais de valeur différente [14].

En résumé l'extraction à étage unique est comparable à la distillation flash avec le solvant qui remplace l'énergie.

### **1.6.3 Extraction à étages multiples :**

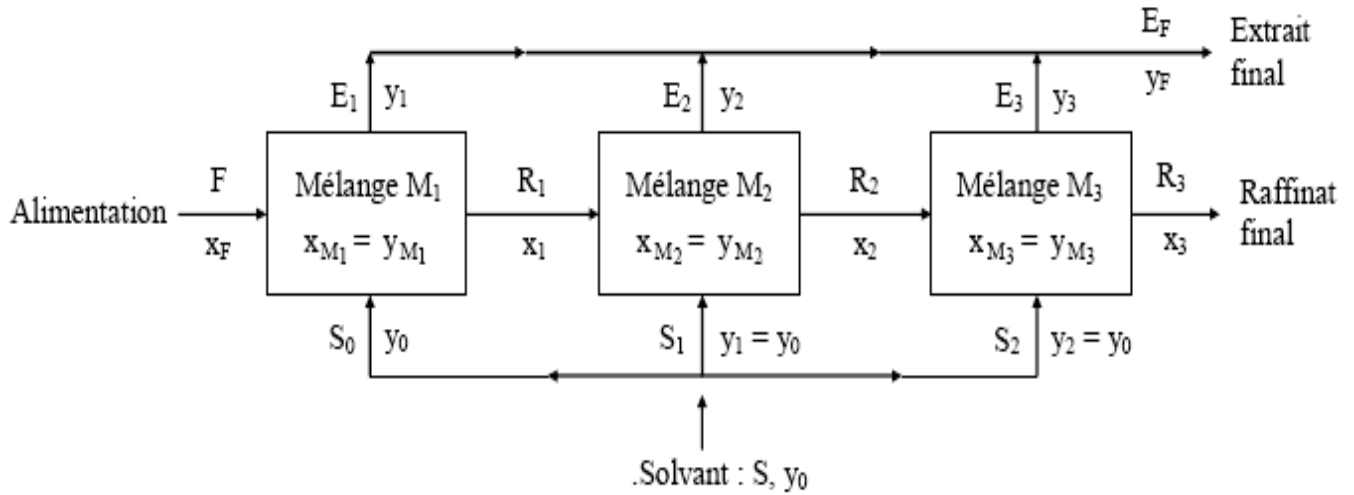
#### **1.6.3.1 Extraction à courants croisés :**

Le transfert du soluté C dans le solvant B peut être amélioré en renouvelant l'opération décrite précédemment. Dans le cas d'un dispositif comprenant trois plateaux on peut opérer en mode discontinu ou continu selon le schéma représenté sur la figure (1.10).

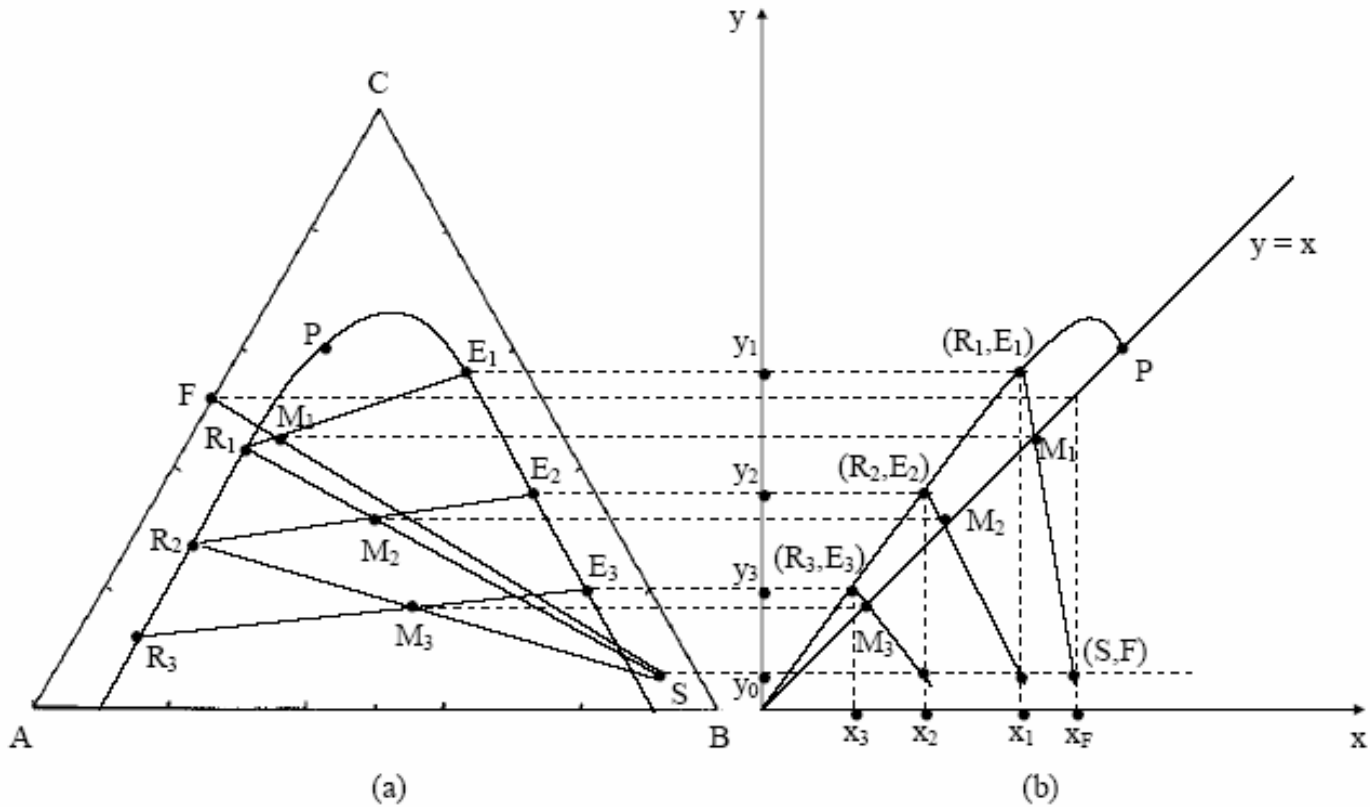
Les masses (en batch) ou les débits massiques (en continu) de solvant S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> ne sont pas nécessairement identiques mais les fractions massiques sont toutes égales à y<sub>0</sub> et l'on a la relation :

$$S = S_0 + S_1 + S_2 \quad (1.14)$$

Si les températures des plateaux sont distinctes il est alors indispensable de s'appuyer sur chaque isotherme de distribution ou binodale.



**Figure (1.10) :** Schéma de l'extraction à trois étages.



**Figure (1.11) :** Suivi de l'extraction à étages multiples.

Les solutions extraites des débits  $E_1, E_2, E_3$  et de titres  $y_1, y_2, y_3$  sont collectées dans un extrait final de débit  $E_F$  et de titre  $y_F$  pour effectuer le traitement régénérant du solvant avec

$$E_F = E_1 + E_2 + E_3 \tag{1.15}$$

Et  $E_F y_F = E_1 y_1 + E_2 y_2 + E_3 y_3$  (1.16)

Pour chaque étage les bilans matières en régime permanent sont de la forme :

$$\text{Bilan global sur l'étage } n : R_{n-1} + S_{n-1} = M_n = E_n + R_n \quad (1.17)$$

$$\text{Bilan sur le soluté C : } R_{n-1} \cdot x_{n-1} + S_{n-1} \cdot y_{n-1} = M_n \cdot x_{M_n} = E_n \cdot y_n + R_n \cdot x_n \quad (1.18)$$

Ce mode d'extraction à étages multiples présente un intérêt économique. On peut effectivement montrer que pour un raffinat de composition finale fixée, l'augmentation du nombre de plateaux permet de diminuer la quantité de solvant nécessaire à l'extraction, tous les autres paramètres étant constants par ailleurs [9,14].

### **Représentation graphique de l'extraction**

Le suivi de l'extraction peut être mené graphiquement en s'appuyant sur le diagramme triangulaire ou sur la courbe d'équilibre figures (1.11-a et 1.11-b). La démarche est analogue à celle décrite dans l'extraction à étage unique.

#### **A/ diagramme triangulaire**

On détermine le nombre d'étages théoriques par une construction graphique comme le monter la figure (1.11-a), connaissant la composition, la quantité de charge et la quantité de solvant frais, on peut situer le point figuratif du mélange (M), on détermine l'extrait et le raffinat correspondant à ce mélange par tâtonnement, le raffinat  $R_1$  est traité par une nouvelle quantité de solvant frais, la connaissance de cette dernière quantité nous permet de situer le point  $M_2$  et ensuite on détermine l'extrait et le raffinat qui lui correspondent, et ainsi de suite jusqu'à obtention d'un raffinat de composition en soluté inférieure ou égale à celle désirée.

#### **B/ courbe d'équilibre**

Les couples de points de la figure (1.12-b) :  $M_n$  et  $(R_n, E_n)$  donnent les droites opératoires de chaque étage dont les pentes traduisent le rapport des débits massiques des phases sortantes de chaque étage soit :

$$-\frac{R_n}{E_n} = \frac{y_n - x_{M_n}}{x_n - x_{M_n}} = \frac{y_n - y_0}{x_n - x_F} \quad (1.19)$$

Puisqu'à chaque étage le débit  $S_{n-1}$  peut être différent et que la relation (1.17) doit être respectée, les pentes des droites opératoires peuvent donc être différentes.

La construction de la figure (1.11-b) consiste donc à s'appuyer alternativement sur la courbe d'équilibre  $y = f(x)$  et sur l'horizontale  $y = y_0$  (titre du soluté C du solvant identique pour

chaque étage) en respectant les valeurs des pentes  $-\frac{R_1}{E_1}$ ,  $-\frac{R_2}{E_2}$  et  $-\frac{R_3}{E_3}$  obtenues à partir des calculs des bilans.

Si la teneur en soluté C dans le raffinat diminue lorsque le nombre d'étages augmente on peut vérifier que le gain obtenu par chaque étage complémentaire devient faible compte tenu du surcoût occasionné. Un optimum est donc recherché selon la valeur ajoutée lorsque la pureté du raffinat augmente.

**1.6.3.2 Extraction à contre courant :**

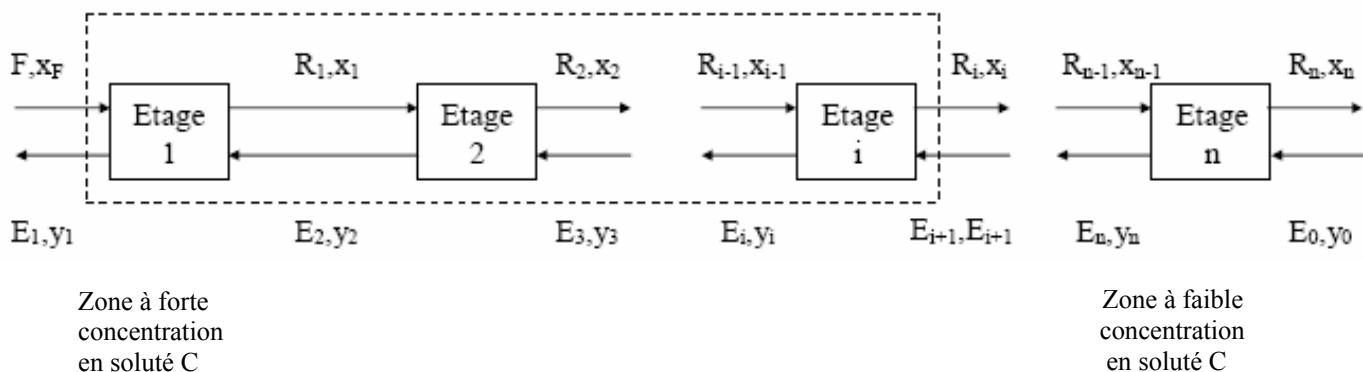
**Principe de fonctionnement**

L'utilisation optimale de la capacité d'extraction du solvant est obtenue par des dispositifs dont la conception met en contact les phases non miscibles qui circulent à contre-courant.

Par exemple pour un mélange donné et un débit de solvant fixé, le nombre d'étages nécessaires pour extraire le soluté est alors plus faible que lorsque l'on utilise le mode des courants croisés décrit précédemment.

Le schéma de fonctionnement (figure 1.12) montre que les courants du raffinat et de l'extrait s'écoulent d'étage en étage à contre-courant. La colonne d'extraction présentera une extrémité avec une forte concentration en soluté C ( $x_F$  et  $y_1$  élevées) et l'autre extrémité à faible concentration ( $x_n$  et  $y_0$  faibles).

Pour chaque plateau (i) il faut distinguer les phases à l'équilibre (de même indice  $E_i$  et  $R_i$ ) qui quittent le plateau (i), et celles qui se croisent (avec un indice d'écart  $E_{i+1}$  et  $R_i$ ) avant ou après le plateau (i).



**Figure (1.12) :** Schéma de principe de l'extraction continue à contre-courant.



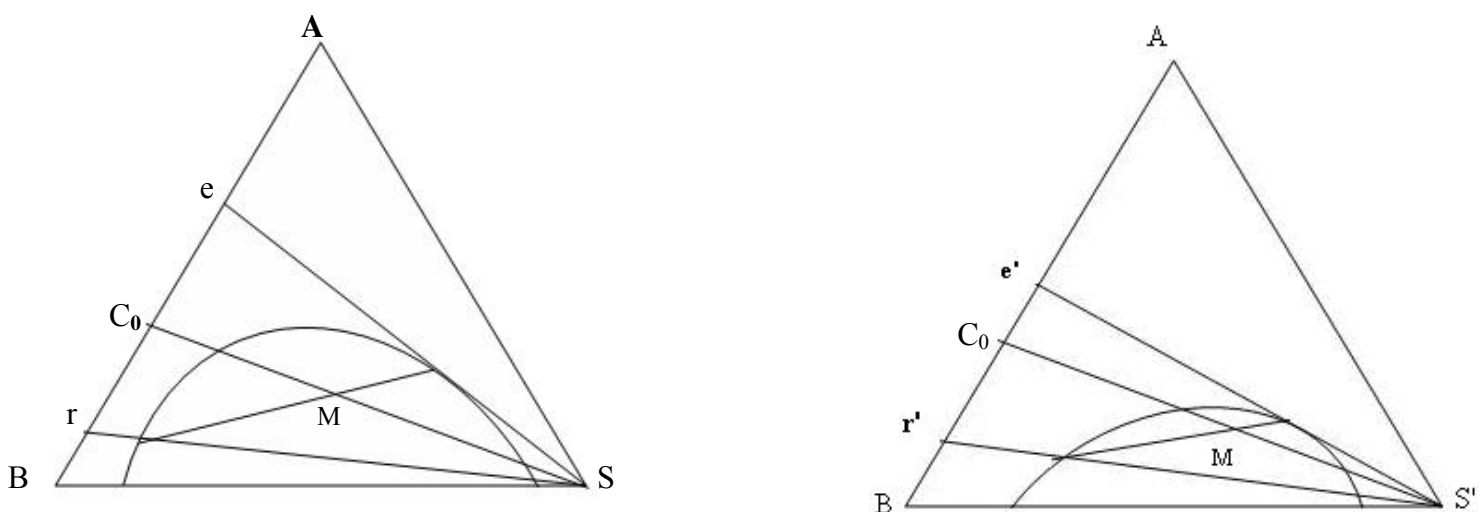
Pour déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires à l'extraction recherchée, il nous faut nous déplacer par construction ou par calcul d'une extrémité à l'autre de la colonne en utilisant successivement sur chaque plateau la relation entre les phases qui se croisent et celle entre les phases à l'équilibre [14].

### 1.7 MISE EN OEUVRE DE L'EXTRACTION (CHOIX DU SOLVANT)

Dans un avant-projet d'extraction, le choix du solvant est une donnée essentielle qui doit tenir compte de nombreux facteurs parfois difficilement compatibles. Les critères de ce choix font appel à des considérations techniques (sélectivité, propriétés physiques,...) et surtout à des considérations économiques ou pratiques (facilité de purification, coût, toxicité, caractère corrosif, ...)[6].

#### 1.7.1 Sélectivité du solvant :

Un solvant (S) est sélectif vis-à-vis d'un mélange binaire de (A) et de (B), s'il dissout l'un de ces constituants de préférence à l'autre, considérons la figure (1.13), où les solvant (S) et (S') sont utilisés pour séparer les constituants d'un binaire figuré par le point (C<sub>0</sub>), le rapport  $\frac{\overline{MS}}{\overline{MC}_0}$  étant le même dans les deux cas, les phases obtenues après séparation du solvant sont (e) ou (e') pour l'extrait et (r) ou (r') pour les raffinat. La figure (1.13) ci-dessous montre que la sélectivité de (S) est meilleure que celle de (S'), puisque les point représentatifs (e) et (r) sont plus éloignés de (C<sub>0</sub>) que (e') et (r').



**Figure (1.13) : Sélectivité d'un solvant**

## ***CHAPITRE 1 : éléments bibliographiques sur l'extraction liquide- liquide***

---

Les courbes de distribution  $Y_A = f(X_A)$  ou les courbes de sélectivité  $y_A = g(x_A)$  permettent de comparer les différents solvants du point de vue de leur sélectivité, on peut définir la sélectivité de manière analogue à la volatilité relative en distillation :

$$\alpha = \frac{Y_A}{X_A} \cdot \frac{X_B}{Y_B} \quad \text{ou} \quad \alpha' = \frac{y_A}{x_A} \cdot \frac{x_B}{y_B}$$

La séparation est d'autant meilleure que  $\alpha'$  est plus grand que 1 elle est possible si  $\alpha' = 1$ .

### **1.7.2 Régénération et recyclage du solvant**

La nécessaire régénération du solvant pour sa réutilisation est généralement obtenue par distillation. Dans ce cas il faut que l'un des constituants (le solvant ou le soluté dans l'extrait) soit beaucoup plus volatil de manière à réduire les coûts énergétiques de la séparation. Ainsi si le solvant est le constituant le plus volatil, il faut que sa chaleur latente de vaporisation soit faible.

### **1.7.3 Densité**

La séparation des phases par décantation est plus rapide et meilleure lorsque la différence de densité des deux phases est grande.

### **1.7.4 Tension interfaciale**

Lorsque la tension interfaciale entre les 2 phases augmente la coalescence de l'émulsion se produit plus spontanément de sorte que la séparation par décantation est aisée et rapide. Simultanément la dispersion des gouttes d'un des liquides dans l'autre est plus difficile ce qui est moins favorable à un bon transfert du soluté d'une phase vers l'autre.

### **1.7.5 Autres propriétés**

Le solvant doit être chimiquement stable et inerte vis-à-vis des autres composants et des parois des installations.

La viscosité, la tension de vapeur et la température d'ébullition doivent être faibles pour rendre plus aisé sa manipulation et son stockage.

Le solvant doit être de préférence non toxique, non inflammable et bon marché.

### **1.8 APPAREILLAGES :**

Les extracteurs liquide-liquide ont tous pour but de :

- mélanger intimement les solutions; en effet, le transfert de soluté est d'autant meilleur d'une phase dans l'autre est plus grande. Ce mélange s'effectue soit dans les colonnes elles-mêmes, soit dans les mélangeurs des groupes mélangeurs décanteurs;
- séparer les phases obtenues. La séparation est réalisée soit dans les zones élargies à chaque extrémité des colonnes, soit dans les décanteurs [15].

#### **1.8.1 CLASSIFICATION**

##### **1.8.1.1 Séparation des phases par gravité**

on constate actuellement une généralisation de l'emploi de systèmes d'agitation pour améliorer les performances des extracteurs, On s'efforce en même temps de limiter le mélange axial accru qui en résulte soit par un système de baffles, soit par une décantation partielle ou totale des deux phases à chaque étage.

#### **A) Appareils sans apport d'énergie extérieur**

##### **a. Colonne à pulvérisation**

C'est un simple tube avec admission et sortie de liquides, schématisé par les figures 1.14. a, b, c, d, La colonne est partiellement remplie d'un liquide (phase continue) que l'autre liquide traverse sous forme de gouttes (phase dispersée). Ces gouttes se rassemblent en une couche homogène séparée de la phase appelée continue par une interface. Selon la position de l'interface, on peut disperser soit la phase lourde (fig. 1.14. a), soit la phase légère (1.14. b), soit les deux phases (fig. 1.14.c).

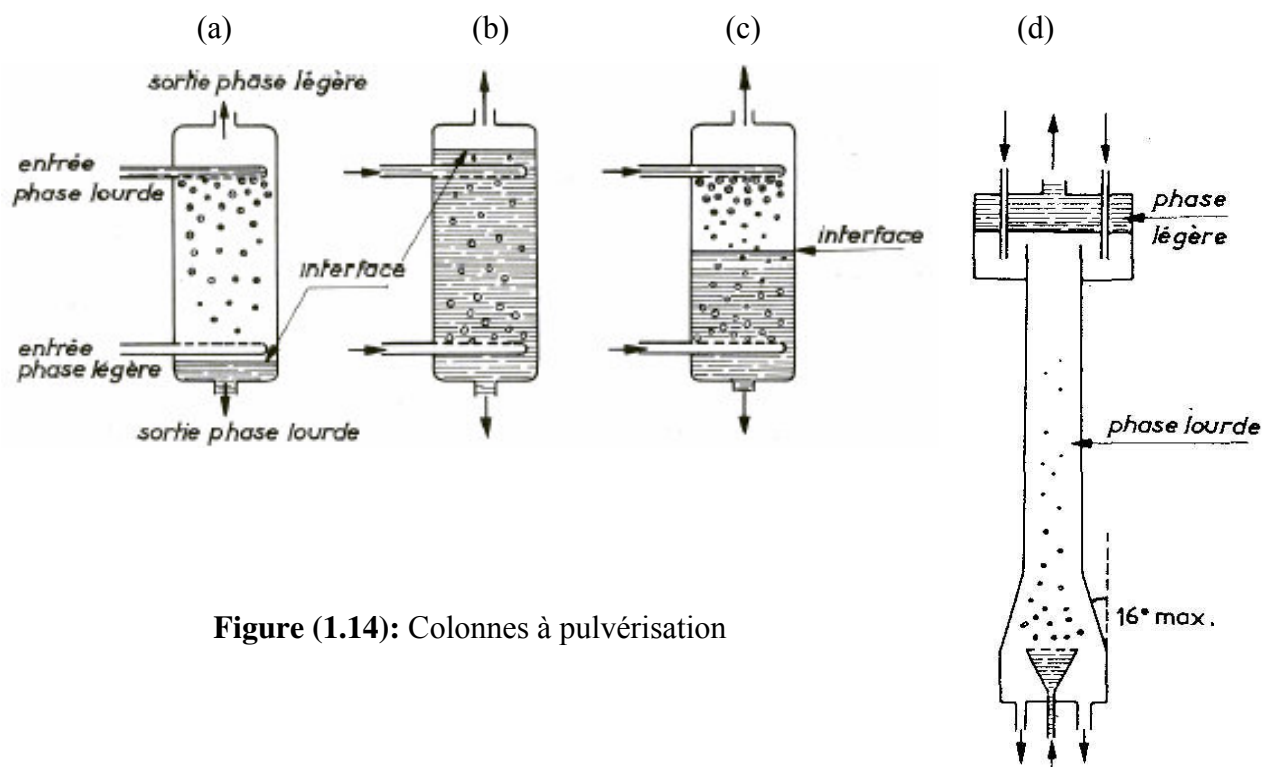
*Elgin et Blanding* conseillent d'élargir la colonne au voisinage de l'admission de la phase dispersée, afin d'éviter que les gouttes coalescent prématurément. L'élargissement doit être tel que la vitesse d'écoulement de la phase continue dans cette zone élargie soit comprise entre 20 et 90% de la valeur qu'elle possède dans la colonne de section normale.

La figure (1.14.d) donne le schéma de l'appareil préconisé par *Elgin*. Le transfert de matière se produisant dans un tel appareil résulte de deux processus

- extraction lors de la formation et de la coalescence des gouttes;
- extraction lors du mouvement des gouttes.

De nombreux auteurs ont constaté que le transfert de matière se produisant au cours de la formation et de la coalescence des gouttes est très important. L'efficacité de ces appareils est faible (même pour des extracteurs de grande hauteur) et justifier l'emploi de dispositifs redistribuant la phase dispersée. Le mélange axial, qui peut être considérable, contribue également à réduire cette efficacité.

Les colonnes à pulvérisation, bien que simples, peu coûteuses et pouvant traiter de larges quantités de produits, sont utilisées principalement dans le cas de séparations aisées en raison de leur faible efficacité.



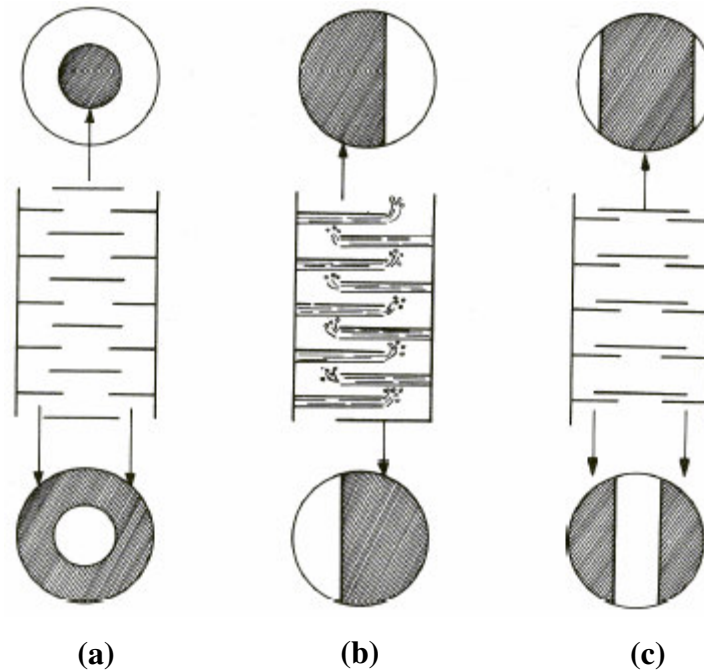
**Figure (1.14):** Colonnes à pulvérisation

### **b. Tours à chicanes**

Ce sont des colonnes verticales, garnies d'écrans disposés en chicanes et qui ont pour but d'augmenter la turbulence des liquides. Ces chicanes peuvent être de formes et de positions différentes (fig 1.15).

Le contact entre les phases s'effectue par film (sous ou sur l'écran) et entre une phase dispersée et une phase continue (entre deux chicanes), L'espace des chicanes varie ordinairement entre 10 et 15 cm.

Ces appareils, malgré leur faible efficacité (0,05 à 0,1 étage théorique par chicane), sont très utilisés en raison de leur simplicité, de leur facilité d'emploi pour traiter des produits différents avec des débits très variables.



**Figure (1.15) : Tours à chicanes**

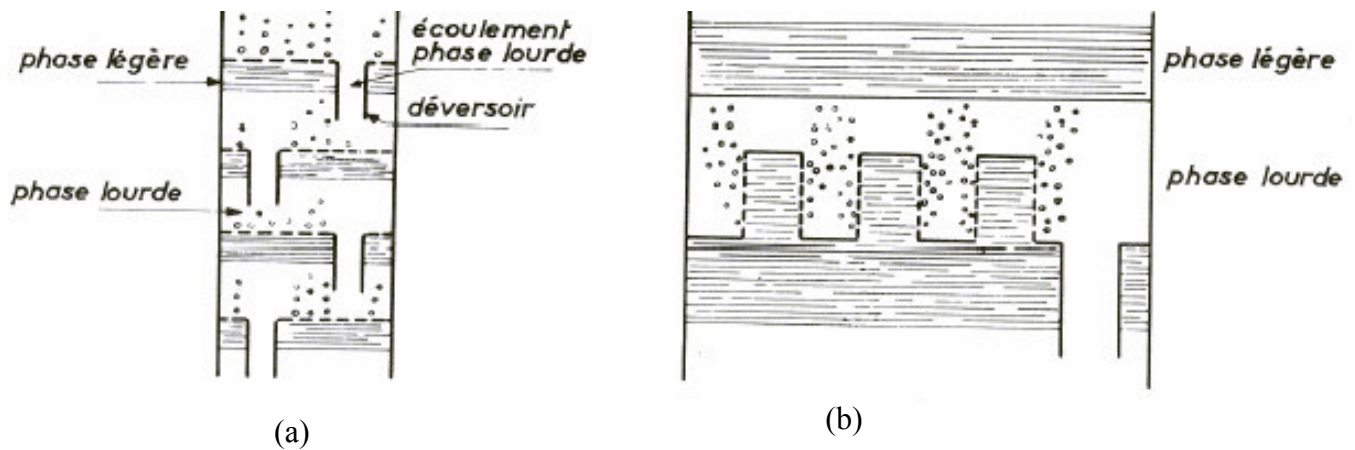
### **C. Colonnes à plateaux perforés**

Dans ces appareils, la phase dispersée est redistribuée à plusieurs reprises par passage à travers des plateaux perforés qui sont munis de déversoirs pour faciliter l'écoulement de la phase continue (fig. 1.16.a).

La phase dispersée s'accumule au-dessus ou au-dessous de chaque plateau jusqu'à ce qu'une pression hydrostatique suffisante soit atteinte pour permettre au liquide de passer à travers les trous du plateau. Les jets de liquide ainsi formés se brisent en gouttelettes qui recalescent au plateau suivant.

Ordinairement, l'espacement entre les plateaux varie de 0,15 à 0,60 m ou plus et le diamètre des trous est compris entre 1 et 10 mm. Des appareils contenant une vingtaine de plateaux sont courants. Si les liquides traités contiennent quelques particules solides, celles-ci peuvent s'accumuler sur les plateaux et gêner l'écoulement de la phase dispersée. Afin de remédier à cet inconvénient et d'augmenter l'efficacité de l'appareil, de nombreux plateaux de formes différentes ont été utilisés ; la figure (1.16.b) présente un plateau à perforations verticales qui

ne peuvent être colmatées par les solides, Les colonnes à plateaux perforés sont très employées industriellement en raison de leur bonne efficacité (0,7 étage théorique par plateau, pour les débits élevés) et de leur forte capacité.



**Figure (1.16) :** Colonne à plateaux perforés

#### **d. Colonnes à garnissage**

Des garnissages très divers, le plus souvent en céramique, ont été utilisés (anneaux de Raschig, selles de Berl, ...); parmi eux les anneaux de Raschig de 1 pouce sont les plus employés. Des garnissages en plastique de types divers apparaissent actuellement sur le marché et semblent présenter un grand intérêt. Une règle empirique est généralement observée le rapport du diamètre de la tour à la dimension du garnissage doit être supérieur à 8. Le garnissage a pour but d'augmenter la turbulence et la surface de contact entre les liquides, ce qui est obtenu soit par redispersion des gouttes, soit par formation d'un large film de contact. En effet, lorsque la phase discontinue visqueuse mouille le garnissage et est introduite dans la colonne avec un faible débit, l'appareil fonctionne comme un extracteur du type film et la phase discontinua s'étale en une couche mince sur le garnissage. Si la phase continue mouille le garnissage, la phase dispersée traverse la colonne sous forme de gouttes. D'autre part la présence d'un garnissage permet d'éviter mouvements *de* circulation de grande amplitude. L'efficacité de ce type d'extracteur est très variable. *Morello* donne des HETS variant de 1,50 à 6m; la capacité est très inférieure à celle des colonnes à pulvérisation. Pour les appareils de large diamètre, des zones sans garnissage sont prévues ainsi que des redistributeurs espacés de 1 à 2 m pour améliorer l'efficacité. Des hauteurs de garnissage de 6 à 16 m Sont couramment

réalisées. Signalons que l'efficacité de ces colonnes, comprise habituellement entre 2 et 4 étages[16], Croit avec le débit de produits traités.

### **B) Appareils avec apport d'énergie extérieure**

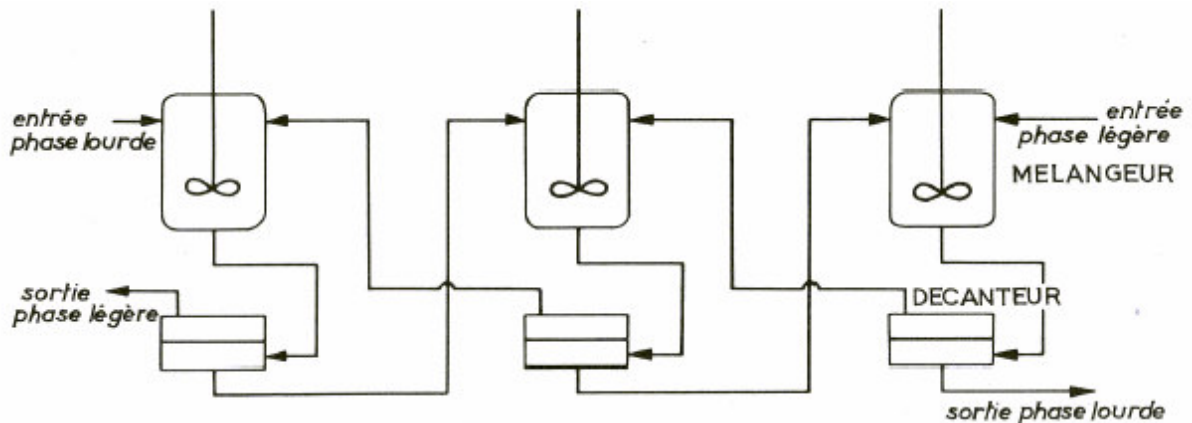
Dans certains appareils, on utilise une agitation mécanique afin de maintenir la dispersion ou de redistribuer la phase dispersée. Ces appareils sont de plus en plus fréquemment employés car ils permettent d'atteindre des efficacités élevées,

#### **a. Mélangeur-décanteur**

Si le fonctionnement de l'extracteur est discontinu, le mélange et la décantation des phases peuvent s'effectuer dans le même appareil. Dans les procédés continus, deux appareils Sont nécessaires, l'un sert à mélanger les phases (de nombreuses techniques peuvent être employées jets, hélices, turbines...), dans l'autre, les phases se séparent. Le décanteur est un simple récipient parfois garni de remplissage ou bien Comportant quelques chicanes; il doit être assez large pour permettre aux émulsions de se briser.

La figure (1.17) montre une série de mélangeurs-décanteurs fonctionnant à contre-courant. Les résultats obtenus avec des appareils industriels montrent qu'un élément (mélangeur-décanteur) possède une efficacité variant de 0.75 à 0,9 étage théorique. Les principaux inconvénients de ces appareils sont dus à leur encombrement, aux nombreuses parties mécaniques qu'ils comprennent et au volume mort élevé qu'ils présentent, Les installations ordinaires comprennent le plus souvent 4 à 8 éléments, cependant des installations à 14 éléments existent.

Certaines colonnes étudiées notamment par *Hanson et Treybal* correspondent à une série de mélangeurs décanteurs disposés verticalement, ce qui diminue l'encombrement de l'extracteur. D'autres dispositifs fonctionnant sur le même principe ont été passés en revue par *Davis, Hicks et Vermeulen* , *Lurgi* utilise une colonne de ce type pour son procédé Arosolvan d'extraction des aromatiques. Dans cette Colonne, les décanteurs occupent presque toute la section et les deux phases passent d'un étage à l'autre par une conduite extérieure [6].



**Figure (1.17) :** groupe de mélangeurs-decanteurs fonctionnant à contre-courant

### **b. Colonne à agitateurs rotatifs**

Les colonnes à agitateurs rotatifs se présentent sous différentes versions, mais en dehors de quelques développements récents (ARDC), le principe général reste toujours le même. L'agitation est assurée par un rotor central sur lequel sont montés des disques (rotating disc contactor : RDC) ou des agitateurs à pales (Oldshue Rushton, Scheibel, Kuhni). Les cellules de mélange sont séparées par une restriction destinée à limiter le mélange axial, qui peut être constituée par un baffle à ouverture centrale (ROC, Oldshue Rushton, Scheibel 2), un plateau perforé (Kühni) ou un garnissage (Scheibel 1). Certains constructeurs ont cherché à rendre cette segmentation plus efficace en dirigeant les courants de mélange produits par l'agitateur central (Kuhni, Scheibel 2).

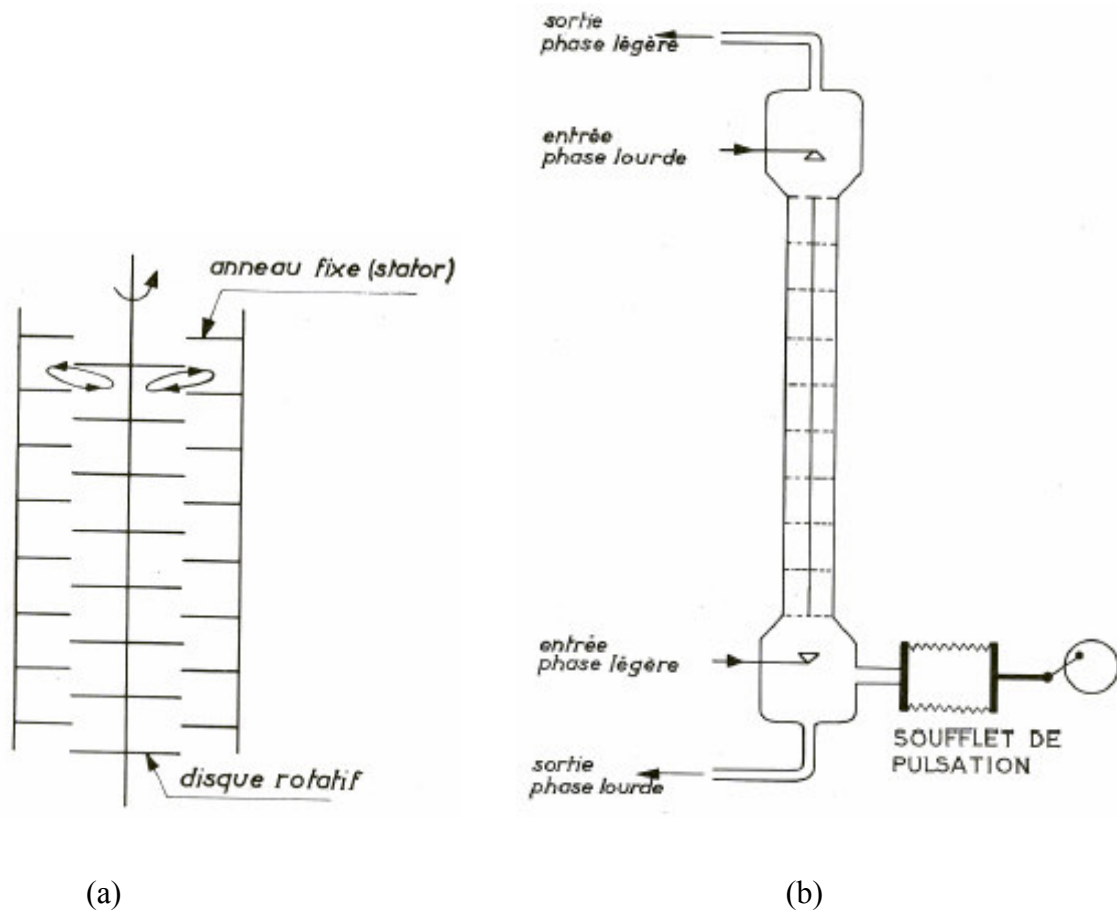
Tous ces appareils permettent de réaliser un grand nombre d'étages théoriques dans une même colonne. Le type le plus courant de ces extracteurs reste le RDC. Il existe à présent une version du RDC avec décantation partielle des phases à chaque étage, ce qui permet de limiter l'entraînement mutuel des phases et de réduire le mélange axial (ARDC : Asymmetric Rotating Disc Contactor) [15].

### **c- colonne à pulsation :**

La turbulence des liquides dans une colonne peut être augmentée par l'imposition d'un écoulement sinusoidal supplémentaire. Le dispositif mécanique de pulsations (soufflet ou pompe sans clapet) peut être adjoint à une colonne à garnissage existante ou faire partie d'un appareil spécialement conçu tel que les colonnes à plateaux perforés sans rétrograde (fig 1.18) Les appareils à plateaux comportent ordinairement des plateaux espacés de 5 cm perforés de trous de 2 à 3 mm de diamètre, la surface perforée étant voisine de 20%. Les pulsations



couramment employées correspondent à des fréquences variant entre 60 et 1 00  $\text{mn}^{-1}$  et des amplitudes comprises entre 1 et 3 cm [6].



**Figure (1.18) : (a) contacteur à disques rotatifs (RDC), (b) colonne à pulsation.**

### 1.8.1.2 SÉPARATION DES PHASES PAR FORCE CENTRIFUGE

Les extracteurs *Sharples* et *Luwesta* réalisent pratiquement un empilement de mélangeurs-décanteurs successifs; ces appareils ont été étudiés par *Scharlau*. Basé sur le même principe (contre-courant axial), l'extracteur *SGN Robatel* est réalisé actuellement avec un nombre d'étages pouvant aller jusqu'à 7[17].

L'extracteur centrifuge *Podbielniak* est d'un type très différent; en effet, l'extraction s'effectue dans un rotor tournant à grande vitesse (1 000 à 5 000  $\text{tr}/\text{mn}$ ). Ce rotor comporte une série de gorges concentriques reliées entre elles par des troua disposés en quinconce (fig. 1.19). Le liquide lourd est introduit au centre, tandis que la solution légère est injectée à la périphérie. Sous l'effet de la force centrifuge les phases s'écoulent à contre-courant

## CHAPITRE 1 : éléments bibliographiques sur l'extraction liquide- liquide

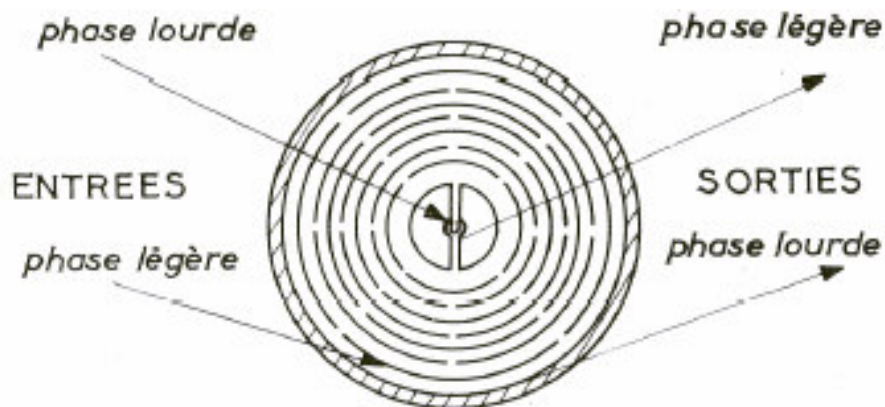
radialement et l'on recueille la phase légère traitée au centre et la phase lourde traitée à l'extérieur, les avantages principaux de cet appareil sont :

- une bonne efficacité et une souplesse d'emploi assez grande, *Barson et Beyer* et *Jacobsen et Beyer* ont étudié l'influence des variables opératoires (vitesse de rotation, rapport des débits, propriétés physiques des solutions, pression de sortie de la phase légère...) sur les performances de l'appareil.

- une capacité importante avec une faible rétention. Le temps de contact avec le solvant est très bref, ce qui permet de traiter des produits pouvant être instables au sein du solvant. D'autre part, la mise en équilibre rapide de l'appareil contribue à limiter les pertes de produits;

- L'appareil est très compact, d'où une économie de place et tuyauteries,

Cependant, l'extracteur a l'inconvénient d'être de prix élevé et d'utilisation coûteuse; de plus, l'appareil ordinaire ne peut traiter des solutions contenant des solides en suspension [6].



**Figure (1.19) :** Extracteur Podbielniak

## Nomenclature de chapitre 1

---

A	Diluant	(-)
B, C	Soluté	(-)
D	Coefficient de partage	(-)
S	Solvant	(-)
E	Masse de la phase Extrais	kg
R	Masse de la phase Raffinat	kg
M	Masse de deux phases	kg
$x_e$	Fraction massique/molaire, dans phase Extrais	(-)
$x_R$	Fraction massique/molaire, dans phase Raffinat	(-)
$x_M$	Fraction massique/molaire dans le mélange	(-)
X, Y	Fraction massique/molaire sans solvant	(-)
$N_c$	nombre de constituants	(-)
G	énergie de Gibbs	(J)
P	pression opératoire; pole	(Atm) ; (-)
$P_c$	point critique	(-)
R	constante des gaz parfaits	(J/mol.K)
T	température	(°K)
d	Le coefficient de distribution ou de partage	(-)
S	Le degré de sélectivité	(-)
<b>Lettres grecques</b>		
$\phi$	nombre des phases	(-)
$\nu$	Variance	(-)
$\gamma$	coefficient d'activité	(-)
$\mu$	potentiel chimique	(J/mol)
$\beta$	Facteur de Séparation	(-)

## ***CHAPITRE 2***

---

***Modèles thermodynamiques pour le calcul  
des équilibres entre phases.***

2.1 Introduction.....	33
2.2 Rappels thermodynamiques - effets de milieu.....	33
2.2.1 Enthalpie libre - potentiel chimique.....	33
2.2.2 Activité .....	35
2.2.3 Les modèles de coefficients d'activité.....	37
2.2.3.1 Equation NRTL (Non-Random, Two-Liquids).....	37
2.2.3.2 .....	37
2.2.3.3 Le modèle UNIQUAC.....	38
2.2.3.4 .....	38
2.2.3.3 Modèle de Wilson.....	40
2.2.4 Modélisation des équilibres binaires Liquide-Liquide.....	41
2.2.4.1 Détermination des paramètres d'interaction binaire.....	42
2.2.4.2 Fonctions objectives .....	42
<b>Nomenclature du chapitre 2</b> .....	43

## Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres entre phases.

### 2.1 Introduction

Dans l'extraction liquide-liquide, on est souvent face à un problème d'équilibres entre les deux phases, la modélisation de tels systèmes est un travail indispensable car elle nous permet d'avoir une représentation continue des données à l'équilibre et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux. De plus, la modélisation nous permet de réduire le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception des procédés industriels. Cependant, pour arriver à obtenir un modèle satisfaisant, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions et la complexité de ces systèmes. Dans ce cas, l'utilisation d'équations d'état est presque inévitable. Dans ce qui suit nous verrons les modèles et les méthodes utilisés pour décrire les équilibres entre phases et en particulier l'équilibre liquide – liquide.

### 2.2 Rappels thermodynamiques - effets de milieu

Les grandeurs thermodynamiques permettent de caractériser les équilibres entre les différentes phases d'un système chimique. Elles établissent des relations entre les propriétés de ce système, en particulier, la température, la pression et la composition.

#### 2.2.1 Enthalpie libre - potentiel chimique

L'état d'un système chimique, homogène contenant  $N_c$  constituants, peut être caractérisé par une fonction thermodynamique des paramètres indépendants  $T$ ,  $P$  et  $n_j$ . ( $1 < j < N_c$ ;  $n_j$  nombre de moles du constituant  $j$ ) : l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs),  $G$ .

$$G = f(T, P, n_1, n_2 \dots n_N) \quad (2.1)$$

$$G = H - TS \quad (2.2)$$

L'état de ce système peut également être caractérisé par l'énergie libre (ou énergie de Helmholtz),  $A$ , qui est une fonction des paramètres indépendants  $T$ ,  $V$  et  $n_j$ .

$$A = f(T, V, n_1, n_2 \dots n_N) \quad (2.3)$$

$$A = U - TS \quad (2.4)$$

Où

## Chapitre 2: Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres entre phases

---

U : énergie totale du système,  
H = U+PV : enthalpie du système,  
S : entropie du système,  
T : température du système,  
V : volume du système,  
P : pression du système.

G dépend non seulement de T et P mais aussi du nombre de moles de chacun des constituants. La variation de G qui résulte de la variation de ces paramètres est donnée par :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.5)$$

Ainsi, 
$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.6)$$

Le potentiel chimique du constituant i,  $\mu_i$  représente la variation d'enthalpie libre du système ramenée à une mole du constituant i, à T, P,  $n_j$  ( $j \neq i$ ) constants, lorsque l'on ajoute une quantité infinitésimale de i.

$$G = \sum_i n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \sum_i n_i \mu_i \quad (2.7)$$

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i) \quad (2.8)$$

D'après (2.5), à température et pression constantes :

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.9)$$

De (2.7) et (2.8), il résulte la relation fondamentale de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.10)$$

Lorsque le système se trouve dans un état d'équilibre (thermique, mécanique et chimique),  $dG=0$ .

D'après (2.7) et (2.10),

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (2.11)$$

## Chapitre 2: Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres entre phases

---

Pour un système constitué de  $\varphi$  phases, et contenant  $N_c$  constituants, la condition d'équilibre du système est :

$$\sum_{K=1}^{\varphi} \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i^{(\varphi)} dn_i^{(\varphi)} = 0 \quad (2.12)$$

où  $n_i^{(\varphi)}$  est le nombre de moles du constituant  $i$  dans la phase  $\varphi$  et  $\mu_i^{(\varphi)}$  son potentiel chimique dans cette phase.

Ces relations entraînent que le potentiel chimique global d'un constituant dans un système chimique multiphasé a la même valeur dans toutes les phases du système.

Pour chaque constituant  $i$  nous avons donc :

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(\varphi)} \quad (2.13)$$

Cette relation permet d'étudier la distribution d'un constituant entre plusieurs phases homogènes en équilibre entre elles.

De même que la valeur absolue de  $G$  n'est pas accessible, il n'est pas possible de connaître la valeur absolue de  $\mu_i$  [18].

### 2.2.2 Activité :

Par convention, on pose :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \quad (2.14)$$

Où :

$\mu_i^0$  est le potentiel chimique du constituant  $i$  dans l'état standard choisi,

$a_i$  est l'activité globale de  $i$ .

Le potentiel chimique standard  $\mu_i^0$  ne dépend que de la température, de la pression et de l'état standard choisi. Par définition, l'état standard est un état pour lequel l'activité est égale à 1.

On définit un coefficient de proportionnalité entre l'activité d'un constituant  $i$  et sa concentration en solution.

- à l'échelle molale :  $\gamma_i = a_i / m_i$  soit,  $\mu_i = \mu_{i(m)}^0 + R.T \cdot \ln(\gamma_i m_i)$  (2.15)



## Chapitre 2: Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres entre phases

---

- à l'échelle molaire :  $\gamma_{c_i} = a_i / c_i$  soit,  $\mu_i = \mu_{i(c)}^0 + R.T. \ln(\gamma_{c_i} . c_i)$  (2.16)

$m_j$  et  $c_j$  sont respectivement les concentrations molale, molaire du constituant  $i$ ,

$\gamma_i, \gamma_{c_i}$  sont appelés respectivement coefficients d'activité molale et molaire du constituant  $i$ .

### Activité des électrolytes

L'activité d'une molécule neutre  $i$  dans des solutions binaires solvant- $i$  peut être calculée à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem après avoir mesuré l'activité du solvant dans les solutions.

L'activité d'un ion n'est pas mesurable, car la condition d'électroneutralité des solutions implique la mise en jeu d'au moins deux ions de charges opposées. Seule l'activité d'assemblages globalement neutres d'ions peut être déterminée expérimentalement.

Le potentiel chimique  $\mu_{MX}$  d'un électrolyte  $M_pX_q$  de molalité  $m$ , totalement dissocié en solution est une combinaison linéaire des potentiels chimiques de chacun des ions  $M$  et  $X$

( $G$  et  $\mu$  étant des grandeurs extensives) :

$$\mu_{MX} = p\mu_M + q\mu_X = (p\mu_M^0 + q\mu_X^0) + R.T. \ln(a_M^p . a_X^q) \quad (2.17)$$

Nous pouvons aussi définir une activité globale de l'électrolyte  $a_{MX}$  de l'électrolyte selon :

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + R.T. \ln(a_{MX}) \quad (2.18)$$

Ce qui implique que :

$$\begin{aligned} \mu_{MX}^0 &= p\mu_M^0 + q\mu_X^0 \\ a_{MX} &= a_M^p . a_X^q = p^p q^q m^{p+q} \gamma_M^p \gamma_X^q \end{aligned} \quad (2.19)$$

On a défini pour un électrolyte un coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\pm MX}$  tel que :

$$\gamma_{\pm MX}^{(p+q)} = \gamma_M^p . \gamma_X^q \quad (2.20)$$

Finalement, l'activité globale d'un électrolyte s'exprime en fonction du coefficient d'activité moyen par la relation [19]:

$$a_{MX} = p^p q^q . (m \gamma_{\pm MX})^{p+q} \quad (2.21)$$

### 2.2.3 Les modèles de coefficients d'activité

Le système *n-Heptane -Toluène-Aniline* est fortement non idéal, la description rigoureuse des équilibres liquide-liquide pour un tel mélange passe par la détermination des coefficients d'activité des espèces en solution, ces coefficients sont généralement déterminés par des modèles thermodynamiques, ces modèles sont élaborés afin de tenir compte des non idéalités des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité  $\gamma_i$ .

L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel est définie par:

$$g(T, P, x) = g^{id}(T, P, x) + R.T \sum_{i=1}^{Nc} x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (2.22)$$

Où la quantité

$$g^{ex}(T, P, x) = R.T \sum_{i=1}^{Nc} x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (2.23)$$

correspond à l'énergie de Gibbs molaire d'excès du mélange.

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non idéaux.

Ces modèles ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales permettant d'ajuster leurs paramètres.

Il faut noter que les modèles les plus fiables et qui ont été utilisés pour la modélisation des équilibres de phases, sont basés sur le modèles NRTL et UNIQUAC qui sont décrit dans la section suivante [20].

#### 2.2.3.1 Equation NRTL (Non-Random, Two-Liquids):

Proposé par *J. M. Prausnitz* et *H. Renon* (1968), selon cette équation le coefficient d'activité d'un constituant « i » présent dans une solution contenant M constituants, est donné par la relation suivante :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_K G_{Ki} x_K} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_K G_{Ki} x_K} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_K G_{Kj} x_K} \right] \quad (2.24)$$

Avec

$$\tau_{ij} = \left( \frac{g_{ji} - g_{ii}}{R.T} \right) = \left( \frac{A_{ij}}{R.T} \right)$$

Ou

$$g_{ij} = g_{ji} \quad \text{donc} \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji}$$

Et

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji})$$

Où,  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

La sommation dans l'équation (2.24) porte sur tous les constituants présents dans la solution. Les paramètres  $(g_{ji} - g_{ii})$  et  $\alpha_{ji}$  peuvent être obtenus à partir des données binaires des équilibres liquide-liquide ou liquide-vapeur.

L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges non électrolytes. Elle donne de bonnes représentations des équilibres liquides vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres. L'équation NRTL a l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donnée) pour donner une bonne représentation de fortes déviations à l'idéalité incluant les équilibres liquide-liquide, pour tous les types de systèmes non électrolytes. Son extension aux mélanges multicomposants ne nécessite pas de paramètres additionnels ; Uniquement des paramètres pour des interactions binaires qui nécessitent d'être connus afin de calculer la propriété de n'importe quel mélange de non électrolytes (*Renon et al.* 1968) [21].

### 2.2.3.2 Le modèle UNIQUAC

Proposé par *Abrams et Prausnitz* (1975), le modèle UNIQUAC basé sur des théories réticulaires, est plus sophistiqué et performant, d'application très générale (*Smith et al.* (1996), *Prausnitz et al.* (1986) et *Raal et al.* (1997)). C'est un modèle pour  $G^E$  et donc pour les coefficients d'activité il est très utilisé pour traiter les équilibres entre phases.

Le modèle UNIQUAC (**UNI**versal **QU**asi **C**hemical theory) décrit l'enthalpie libre d'excès comme la somme de deux termes : un terme de contribution entropique (ou combinatoire) qui tient compte de la taille et de la forme des molécules dans le mélange, et un terme de contribution enthalpique (ou résiduelle) qui décrit les forces d'interaction intermoléculaires. La distinction entre ces deux contributions est nécessaire car la non idéalité

## Chapitre 2: Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres entre phases

---

d'une phase liquide, induite par la taille et la forme des molécules ne peut être seulement associée des interactions énergétiques [22].

Les équations du modèle sont (Prausnitz et coll., 1998) :

$$\frac{g^E}{R.T} = \frac{g_{Co}^E}{R.T} + \frac{g_{Re}^E}{R.T} \quad (2.25)$$

Où

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Co} + \ln \gamma_i^{Re} \quad (2.26)$$

Avec

$$\ln \gamma_i^{Co} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.27)$$

et

$$\ln \gamma_i^{Re} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.28)$$

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

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.29)$$

La taille et la forme des molécules sont prises en compte respectivement dans le terme de fraction volumique moléculaire  $\phi_i$  et dans le terme de fraction surfacique moléculaire  $\theta_i$  pour chaque composant  $i$ . Ils ont été définis par Flory et Huggins par les équations (Prausnitz et coll., 1998) :

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.30)$$
$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j x_j q_j}$$

## Chapitre 2: Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres entre phases

---

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

$$r_i = \sum_k \nu_k^i R_k \text{ et } q_i = \sum_k \nu_k^i Q_k \quad (2.31)$$

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

Les paramètres d'interactions binaires,  $\tau_{ij}$  interviennent uniquement dans le terme de contribution enthalpique du modèle UNIQUAC (équation 2.28). Suivant les recommandations de *Holerbaum and Gmehling (Gmehling, 1995)*, ils sont souvent dépendants de la température et doivent être introduits de la manière suivante :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ii}}{R.T}\right) = \exp\left(\frac{-A'_{ij}}{R.T}\right) \quad (2.32)$$
$$u_{ij} - u_{ii} = \Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2$$

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

### 2.2.4 Choix du modèle :

Un modèle est d'autant plus rigoureux, quand les équations qui le composent sont conformes aux phénomènes moléculaire et un modèle est d'autant plus intéressant quant il est généralisable à beaucoup de cas. Les modèles NRTL et UNIQUAC sont comparables par leur domaine d'application (composés polaires ou non polaires) et leurs qualités prédictives. Leurs paramètres binaires doivent être déterminés par corrélation de données expérimentales. Il arrive cependant qu'aucune données expérimentales relatives au système traité ne soit disponible on pourra tenter d'appliquer une méthode de contribution de groupes tels que : UNIFAC, ASOG[20].

## Chapitre 2: Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres entre phases

### 2.2.5 Modélisation des équilibres Liquide-liquide

L'utilisation du modèle UNIQUAC ou NRTL pour prédire l'équilibre dans un mélange de solvant nécessite la détermination préalable des paramètres structuraux ( $r_i, q_i$ ) et énergétique ( $\tau_{ij}$ ) de modèle [23,24].

#### 2.2.5.1 Détermination des paramètres structuraux $r_i$ et $q_i$

Comme certains groupements fonctionnels (-S- et -CHONH- par exemple), ne sont pas répertoriés dans la littérature, ils ont été décomposés en groupes indépendants et les valeurs des paramètres ( $r_i$ ) et ( $q_i$ ) ont été calculés à partir des surfaces et des volumes de Van der Waals. La décomposition UNIQUAC des molécules de solvant et de soluté est présentée dans le tableau 2.1.

Groupement	n-heptane		Toluène		Aniline	
	$\nu_k R_k$	$\nu_k Q_k$	$\nu_k R_k$	$\nu_k Q_k$	$\nu_k R_k$	$\nu_k Q_k$
ACH	00.00	00.00	2.291	1.825	2.631	1.532
ACCH	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
ACCH <sub>3</sub>	00.00	00.00	1.6318	1.135	00.00	00.00
ACOH	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
CH <sub>2</sub>	3.372	2.7	00.00	00.00	00.00	00.00
CH <sub>3</sub>	1,8022	1,696	00.00	00.00	00.00	00.00
ACNH <sub>2</sub>	00.00	00.00	00.00	00.00	1.085	1.284
-CONHAC	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
-S-	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
CH <sub>2</sub> OH	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
<b>Total</b>	5.1742	4.396	3.9228	2.96	3.716	2.816

**Tableau (2.1):** Décomposition UNIQUAC de n-heptane, Toluène et aniline.

On peut aussi déterminer les paramètres structuraux  $\alpha_{ij}$  pour NRTL,  $r_i$  et  $q_i$  pour UNIQUAC directement par *Hysys simulator* comme montre le tableau ci-dessous.

<i>Le modèle</i>	<i>Paramètres structuraux</i>	<i>n-heptane</i>	<i>toluène</i>	<i>aniline</i>
<i>UNIQUAC</i>	$r_i$	5.174	3.923	3.716
	$q_i$	4.396	2.968	2.816
<i>NRTL</i>	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	$\alpha_{12} = \mathbf{0.302}$ , $\alpha_{13} = \mathbf{0.511}$ , $\alpha_{23} = \mathbf{0.301}$		

**Tableau (2.2):** paramètres structuraux de n-heptane, Toluène et aniline.

### 2.2.5.2 Estimation des paramètres d'interaction binaire

Pour le système n-heptane, toluène et aniline, le calcul des paramètres d'interaction binaire est performé selon la procédure classique qui consiste à minimiser une fonction objective exprimée, pour le cas de ce travail, sous la forme suivante :

$$\min f = - \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{N_c} W_{ijk} \left( x_{ki}^{cal} - x_{ki}^{Exp} \right)^2 \quad (2.35)$$

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

La régression de ces paramètres a été réalisée par minimisation des écarts relatifs entre les compositions expérimentaux et ceux calculé (prédit) pour le système. Ce calcul est réalisé par le biais de méthodes d'optimisations sans ou avec contraintes, telles que celle basée sur l'approche de l'algorithme génétique couplé avec une méthode de *Newton Raphson*.

Les paramètres d'interaction binaire ainsi obtenus sont donnés dans le chapitre 6. Ainsi les notions de bases et les techniques de l'algorithme génétiques utilisées dans notre travail sont résumées dans le chapitre 5.

### 2.2.5.3 Test du modèle - Prédiction des équilibres ternaires

La qualité de prédiction est habituellement mesurée par la déviation moyenne ou *Root Mean Square Deviation (RMSD)* qui définie comme suivante :

$$RMSD = \left( \frac{-f}{N_p \cdot N_b \cdot N_c} \right)^{0.5} \quad (2.35)$$

Ou,  $N_p$ ,  $N_b$  et  $N_c$  sont le nombre de : phase, binodale et constituant respectivement.

## Nomenclature de chapitre 2

---

$A, A'$	Paramètre d'interaction binaire	[J/mol]
$A_k$	Surface de Van der Waals du groupement k	
$a_i$	Activité du composé i	
G	Enthalpie libre de Gibbs	[J]
$G_{ij}$	Paramètre d'énergie	
F	Fonction objective	(-)
$g^{\text{ex}}$	L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel	
U	énergie totale du système	
H	Enthalpie molaire du système	[J.mol <sup>-1</sup> ]
S	entropie du système	[J.K <sup>-1</sup> ]
T	température du système	[K]
V	volume du système	[m <sup>3</sup> ]
n	Nombre de mole	[mole]
R	constante des gaz parfaits	[J/mol.K]
$N_C$	nombre de constituants	(-)
x	Fraction molaire	[mol.m <sup>-3</sup> ]
c	concentration molaire	
m	concentration molale	
$N_c$	Nombre de constituant	(
$N_b$	Nombre de binodale	(
$N_p$	Nombre de phase	(
$l_i$	paramètre relatif au constituant i	
$r_i$	Paramètre volumique du modèle UNIQUAC pour le composé i	
$q_i$	Paramètre surfacique du modèle UNIQUAC pour le composé i	
$Q_k$	Paramètre surfacique pour le groupement k	
$R_k$	Paramètre volumique pour le groupement k	
$V_k$	Volume de Van der Waals du groupement k	cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
z	Nombre de coordination	
$W$	est le facteur de poids	(-)

### Lettres grecques

$\alpha_{ij}$	Paramètre du modèle NRTL	
$\tau_{ij}$	Paramètre d'interaction binaire pour le modèle NRTL	
$\nu_k^i$	Nombre de groupement fonctionnel de type k dans la molécule i	
$\phi$	coefficient de fugacité	(-)
$\gamma$	coefficient d'activité	
$\mu$	potentiel chimique	(J/mol)
$\phi_i$	Fraction volumique du composé i	
$\theta_i$	Fraction surfacique moléculaire du composé i	

### Abréviations

<i>NRTL</i>	Non-Random, Two-Liquids
UNIQUAC	Universal quasi chemical model
cal	Calcul
Exp	Expérimentale
RMSD	Root Mean Square Deviation



## **CHAPITRE 3**

---

### ***Etude Expérimentale de l'équilibre liquide-liquide (n-heptane - toluène – aniline)***

3.1 Matérielles et Technique expérimentale.....	44
3.1.1 Produits et propriétés physico-chimiques .....	44
a- Extractant (Solvant).....	44
b- Diluant.....	46
c- Soluté .....	46
3.1.2 Appareillage.....	48
3.2 Processus Expérimental.....	48
3.2.1 Mode opératoire.....	48
3.2.1.1 Courbe d'étalonnage.....	48
3.2.1.2 Construction de la courbe binodale.....	48
3.2.1.3 Construction des droites de conjugaison .....	49
3.3 Extrapolation des résultats.....	50
3.3.1 Analyse du raffinat .....	50
3.3.2 Analyse du l'extrait .....	52
3.4 Détermination du point critique .....	54
3.5 Interprétation des résultats.....	57
3.5.1 Evaluation des erreurs.....	57
3.5.2 Calcul d'erreurs .....	57
<b>Nomenclature du chapitre 3</b>	63

### Etude Expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

Dans ce chapitre on a étudié l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-heptane + toluène+aniline expérimentalement à une température et pression constante. Toutes les expériences expérimentales qui sont réalisées au niveau de laboratoires de chimie et l'entreprise nationale des industries des câbles de Biskra (ENICAB). Dans ce travail trois types expérimentaux sont réalisés : construction de la courbe binodale, les lignes d'équilibre et le point critique.

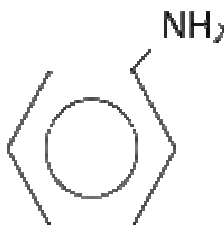
#### 3.1 Matérielles et Technique expérimentale

##### 3.1.1 Produits

###### a) Extractant (Solvant)

###### -Aniline

L'**aniline**, connue également comme **phénylamine** ou **aminobenzène**, est un composé organique aromatique de formule chimique  $C_6H_5NH_2$ . C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène.



**Figure (3.1)** : structure moléculaire de l'aniline

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

### \* Propriétés physiques

Formule	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>
Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	93
Masse Volumique (g/ml)	1.022 à 20°C
Point d'ébullition	184.2°C
Point de Fusion	-6.2°C
Indice de Réfraction	1.51 à 20°C

**Tableau (3.1) :** Propriétés Physiques de l'Aniline obtenus à l'aide de simulateur ProSim (Component Plus).

### \* Propriétés chimiques

L'aniline, liquide à la température ambiante, est une substance huileuse incolore. A l'air, elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune. L'aniline possède une odeur désagréable. Elle est aisément inflammable.

L'aniline est une base faible. En effet, les amines aromatiques sont généralement des bases nettement plus faibles que les amines aliphatiques. En effet, le doublet porté par l'atome d'azote est en partie délocalisé (mésomérie), ce qui n'est plus le cas sous la forme protonée (forme acide) où le doublet est localisé sur la liaison N-H. La forme basique est donc plus stabilisée par mésomérie que la forme acide, d'où une constante d'acidité abaissée. Elle réagit avec les acides forts en formant des sels contenant l'ion **anilinium** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Elle réagit également avec les halogénures d'acyle (comme par exemple le chlorure d'éthanoyle CH<sub>3</sub>COCl) en formant des amides. Les amides formées à partir de l'aniline sont parfois nommés **anilides** : CH<sub>3</sub>-CO-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> est par exemple l'acétanilide.

L'aniline réagit avec les iodures d'alkyle en formant des amines secondaires ou tertiaires. L'oxydation de l'aniline a été très étudiée. En solution basique, elle réagit pour former de l'azobenzène. L'acide chromique permet de la transformer en quinone. Elle réagit avec les ions chlorates en présence de sels métalliques (notamment de vanadium) en formant du noir d'aniline. Elle réagit avec l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium en formant du chloranile.

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

L'oxydation par le permanganate de potassium produit du nitrobenzène en milieu neutre, de l'azobenzène de l'ammoniaque et de l'acide oxalique en milieu basique, et du noir d'aniline en milieu acide. Elle réagit avec l'acide hypochloreux en formant du para-amino phénol et du para-amino diphénylamine.

Tout comme le benzène ou le phénol, l'aniline est réactive par substitution électrophile aromatique. Par exemple, elle peut être subir une sulfonation pour former de l'acide sulfonique, qui peut être transformé en sulfonamides (médicaments très utilisé au début du XX<sup>e</sup> siècle comme antiseptique).

L'aniline réagit avec l'acide nitreux en formant des sels de diazonium. Par leur intermédiaire, le groupement  $-NH_3$  peut être transformé de manière simple en groupement  $-OH$ ,  $-CN$  ou  $-$ halogénure.

### b) Diluant

#### - n-Heptane

Comme diluant pour la phase organique, le choix s'est porté sur le **n-heptane**. C'est un alcane aliphatique de chaîne carbonée dont les propriétés physiques sont résumées sur le tableau suivant :

Formule	$C_7H_{16}$
Masse Molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	100.21
Masse Volumique (g/ml)	0.684 à 20°C
Point d'ébullition	98°C
Point de Fusion	-91°C
Indice de Réfraction	1.387 à 20°C

**Tableau (3.2) :** Propriétés Physiques du n-heptane obtenus à l'aide de simulateur ProSim (Component Plus).

### c) Soluté

#### - Toluène

Le toluène, également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un liquide transparent, insoluble dans l'eau et possédant une odeur caractéristique rappelant celle du dissolvant pour

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

peinture. Cette odeur rappelle quelque peu celle, douceâtre, du benzène apparenté. C'est un hydrocarbure aromatique très répandu utilisé comme produit de départ industriel.

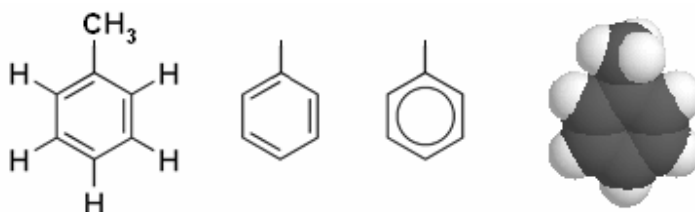


Figure (3.2) : différentes structures moléculaires de toluène

### **Propriétés chimiques**

Le toluène réagit comme un hydrocarbure aromatique normal par substitution électrophile aromatique. Le groupe méthyle le rend approximativement 25 fois plus réactif que le benzène dans ce genre de réactions. Par sulfonation il donne l'acide paratoluènesulfonique, tandis que sa chloration par le chlore en présence de chlorure ferrique donne un mélange d'isomères ortho et para de chlorotoluène. La nitration par l'acide nitrique donne un mélange d'ortho- et de para-nitrotoluène. En chauffant, la réaction se poursuit pour donner le dinitrotoluène et finalement le trinitrotoluène (TNT) qui est explosif.

Le groupe méthyle peut également réagir dans d'autres réactions d'oxydation. Le permanganate de potassium donne l'acide benzoïque, tandis que le chlorure de chromyle donne le benzaldéhyde. Une halogénéation en conditions radicalaires donne les halogénures de benzyle. Par exemple, avec la N-bromosuccinimide en présence d'AIBN, on obtient le bromure de benzyle.

L'hydrogénation catalytique du toluène donne le méthylcyclohexane. À cause de la stabilité particulière du système aromatique, cette réaction requiert une pression élevée d'hydrogène.

### **Usages**

Le toluène sert à élever l'indice d'octane dans les carburants. Il sert également de solvant pour les peintures. On s'en sert comme produit de départ pour divers procédés industriels: la synthèse du caoutchouc, du phénol, du TNT, du diisocyanate de toluène nécessaire pour obtenir la mousse de polyuréthane. On s'en sert également dans l'imprimerie, les adhésifs, les laques, et le tannage du cuir [25].

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

### Propriétés physiques

Les propriétés physiques sont résumées sur le tableau suivant :

Formule	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	92.14
Masse Volumique (g/ml)	0.867 à 20°C
Point d'ébullition	110.6°C
Point de Fusion	-95°C
Indice de Réfraction	1.495 à 20°C

**Tableau (3.3) :** Propriétés Physiques de Toluène obtenus à l'aide de simulateur ProSim (Component Plus ).

### 3.1.2 Appareillage

Les fractions de chaque phases sont déterminée à l'aide d'un réfractomètre analogique couplé avec une appareille qui maintenue à la température de fonctionnement de 20°C. Ce réfractomètre de type EUROMEX RD 645.

Les deux phases et les masses des cristaux sont lavées, séchés et pisées a l'aide d'une pompe au vide et balance électronique respectivement.

## 3.2 Processus Expérimental

### 3.2.1 Mode opératoire:

#### 3.2.1.1 Courbe d'étalonnage:

A l'aide d'une pipette on a réalisé des mélanges binaires de Toluène (A) et n-heptane (B) de composition bien déterminée, et on mesure l'indice de réfraction de chaque mélange. On note pour chaque fois la composition et l'indice qui correspondent [26].

L'ensemble des résultats sont consignées dans le tableau A.1 (voir l'annexe A) et représentés par la figure 6.1 (voir chapitre 6).

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

### 3.2.1.2 Construction de la courbe binodale

On détermine les points de la binodale en rajoutant à un binaire homogène le troisième produit jusqu'à atteindre l'hétérogénéité. La phase la plus abondante est ainsi saturée. Il apparaît alors une deuxième phase insoluble sous forme d'un trouble (point trouble), on repère le volume versé, et on calcule la composition du mélange [26,27].

On prépare par pesée une série des mélanges binaires, en versant à la burette des volumes variants de soluté et de diluant.

On pèse trois fois l'eren sur la balance, avant, après l'addition du premier volume de diluant et après l'addition de volume de soluté, on note ces poids.

Nous dosons par le solvant jusqu'à l'apparition d'un trouble, et on note le volume de solvant versé. On calcule à l'aide des trois masses les fractions massiques/molaires de chacun des constituants du mélange ternaire obtenu.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 6.1 (voir le chapitre 6).

#### Remarque

on peut déterminer un gain des volumes du solvant ou diluant ajoutés aux systèmes binaires pour atteindre un système biphasique ou monophasique à l'aide d'une courbe de miscibilité qui décrit dans la littérature par la détermination des quantités des solvants minimaux ou maximaux permettant de réaliser l'extraction. Dans notre travail nous utilisons la courbe de miscibilité qui fournie par le simulateur *ASPEN PLUS*. La procédure de détermination de quantité minimale de solvant ainsi que ces valeurs est décrite dans l'annexe A.

Il faut recommencer la même mesure à partir de binaire soluté/solvant en dosant par le diluant jusqu'au trouble (deuxième côté de la courbe). Deux séries de mesure sont nécessaires, l'une à partir de binaires n-heptane + toluène l'autre à partir de binaires aniline + toluène, pour avoir des points sur toute la longueur de la courbe binodale

### 3.2.1.3 Construction des droites de conjugaison

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation de la charge, constituées généralement d'un soluté et d'un diluant, qui dans notre cas sont respectivement toluène et n-heptane (cette charge est mono-phasique). Ensuite on traite la charge par un solvant (*l'Aniline*) dans un bécher de 200cm<sup>3</sup> et agitées à l'aide d'un barreau magnétique [26,27].



## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide et a été fixé à 10 minutes pour chaque échantillon, ensuite on introduit le mélange dans une ampoule à décanter de 125 cm<sup>3</sup> et on laisse ensuite décanter le mélange pendant deux heures (temps bien déterminer).

La décantation totale nous permettra de récupérer l'extrait et le raffinat leur isolement nous permettra déterminer les masses à l'aide d'une balance électronique.

Après pesage on procède à un lavage par L'HCl dilué. Ce lavage à L'HCl nous permet d'éliminer l'aniline par cristallisation en Chlorate d'aniline. Pour assurer l'élimination totale d'aniline plusieurs lavages sont indispensables.

En suite on mesure l'indice de réfraction de la phase surnageante (mélange binaire de toluène et n-heptane restante après élimination d'aniline), puis on filtre les cristaux obtenus sous vide, ou les sèche et on détermine ensuite leurs masse.

Les mélanges initiaux et les résultats obtenus sont consignés dans l'annexe A (les tableaux A.2 et A.3 respectivement).

### 3.3 – EXTRAPOLATION DES RESULTATS (méthode de calcul) :

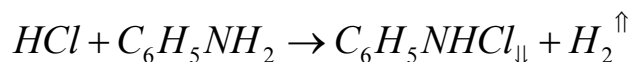
La détermination de ; l'isotherme de distribution, l'isotherme de sélectivité, l'isotherme de miscibilité et les lignes d'équilibre est basée sur la connaissance des compositions de l'extrait et du raffinat.

Dans ce travaille on procède à l'analyse du raffinat et en déduit la composition correspondante en extrait (phase organique) par un bilan massique.

#### 3.3.1 Analyse du raffinat :

##### A- Détermination de la fraction massique de solvant dans le raffinat (X<sub>S</sub>) :

Selon la réaction de cristallisation, on peut déterminer la quantité d'aniline contenue dans le raffinat, en connaissant la masse des cristaux formés.



01 mole d'aniline       $\longrightarrow$       01 mole de Chlorate d'aniline

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

$$\begin{array}{ccc} 93\text{g} & \longrightarrow & 127.5\text{g} \\ m_{S,R} & \longrightarrow & m_C \end{array}$$

Sachant que :

$m_C$  : masse des cristaux obtenus

$m_{S,R}$  : masse d'aniline contenue dans le raffinat.

Par application de la règle de trois on a

$$m_{S,R} = \frac{93}{127.5} \times m_C \quad (3.1)$$

Connaissant la masse totale du raffinat ( $m_R$ ) (mesurée à l'aide d'une balance électronique). On détermine  $X_S$  comme suit :

$$X_S = \frac{m_{S,R}}{m_R} \quad (3.2)$$

$$\text{D'où } X_S = \frac{93}{127.5} \times \frac{m_C}{m_R} \quad (3.3)$$

### B- détermination de la fraction massique de toluène dans le raffinat ( $X_A$ )

$$X_A = \frac{m_{A,R}}{m_R} \quad (3.4)$$

D'où :

$m_R$  : est déjà déterminé donc il nous reste à déterminer  $m_{A,R}$  (masse de toluène dans le raffinat).

On peut déterminer la composition du raffinat sans solvant ( $x_A$ ) à partir de la mesure de l'indice de réfraction de la phase aqueuse après élimination de solvant, en se référant à la courbe d'étalonnage tracée auparavant.

Soit  $x_A$  la composition obtenue

$$x_A = \frac{m_{A,R}}{m_R - m_{S,R}} \quad (3.5)$$

$$m_{A,R} = x_A (m_R - m_{S,R})$$

On remplace  $m_{S,R}$  avec sa valeur obtenue dans l'équation (3.1) on obtient :

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

$$m_{A,R} = x_A \left( m_R - \frac{93}{127.5} \times m_C \right) \quad (3.6)$$

On substitue (3.6) en (3.4) on obtient

$$X_A = x_A \left( 1 - \frac{93}{127.5} \times \frac{m_C}{m_R} \right) \quad (3.7)$$

### C- détermination de la fraction massique de n-heptane dans la raffinat ( $X_B$ )

$$X_B = \frac{m_{B,R}}{m_R} \quad (3.8)$$

De la même manière que précédemment on détermine la masse  $m_{B,R}$  à partir de  $x_B$

$$m_{B,R} = x_B (m_R - m_{S,R})$$

or

$$x_A + x_B = 1 \Rightarrow x_B = (1 - x_A)$$

$$\text{d'ou} \quad m_{B,R} = (1 - x_A)(m_R - m_{S,R}) \quad (3.9)$$

D'après les équations (3.9),(3.8) et(3.1) on obtient :

$$X_B = (1 - x_A) \left( 1 - \frac{93}{127.5} \times \frac{m_C}{m_R} \right) \quad (3.10)$$

### 3.3.2 ANALYSE DU L'EXTRAIT

L'analyse de l'extrait est fait par voie analytique comme suit :

#### A- détermination de la masse totale de l'extrait :

Le bilan massique total, s'écrit :

$$M = E + R$$

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

Soit  $E = M - R$

Donc  $m_E = m_{Tot} - m_R$

La masse totale est obtenue à partir de la densité et du volume utilisé pour chaque constituant (est aussi confirmé avec le pesage directement avec la balance électrique)

Soit  $V_A, V_B$  et  $V_S$  les volumes de, toluène, n-heptane et d'aniline constituant le mélange (M).

Connaissant les densités de chacun des trois constituants, on peut déduire la masse correspondant à chaque volume et en suite la masse globale du mélange M, on prend les masse en gramme et les volumes en  $\text{cm}^3$  on peut écrire

$$\begin{aligned}m_A &= d_A^{20} \times V_A \\m_B &= d_B^{20} \times V_B \\m_S &= d_S^{20} \times V_S\end{aligned}\tag{3.11}$$

Ou la mass totale

$$m_{Tot} = m_A + m_B + m_S$$

On remplace les masses de chaque composant par sa valeur

$$m_{Tot} = d_A^{20} \times V_A + d_B^{20} \times V_B + d_S^{20} \times V_S\tag{3.12}$$

De (3.11) et (3.12)

$$m_E = V_A d_A^{20} + V_B d_B^{20} + V_S d_S^{20} - m_R\tag{3.13}$$

### B- détermination de la fraction massique de toluène dans l'extrait ( $Y_A$ )

$$Y_A = \frac{m_{A,E}}{m_E}\tag{3.14}$$

La conservation de masse par chaque constituant implique

$$m_A = m_{A,R} + m_{A,E} \Leftrightarrow m_{A,E} = m_A - m_{A,R}\tag{3.15}$$

de (3.14) et (3.15) on déduit

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

$$Y_A = \frac{m_A - m_{A,R}}{m_A + m_B + m_S - m_R} \quad (3.16)$$

On détermine  $Y_B$  et  $Y_S$  d'une manière analogue à celle utilisée en paragraphe (B)

$$Y_B = \frac{m_B - m_{B,R}}{m_A + m_B + m_S - m_R} \quad (3.17)$$

$$Y_S = \frac{m_S - m_{S,R}}{m_A + m_B + m_S - m_R} \quad (3.18)$$

### C – détermination de la composition de l'extrait sans solvant :

$$y_A = \frac{m_{A,E}}{m_E - m_{S,E}}$$
$$y_B = \frac{m_{B,E}}{m_E - m_{S,E}}$$

### 3.4 Détermination du point critique :

Généralement le point critique déterminé graphiquement (construction de la courbe de corrélation) n'est qu'un point probable parmi tant d'autres possibles. Il est donc indispensable de la confirmer expérimentalement (voir l'annexe A, figures A.3 et A.4) [6,7].

L'expérience consiste à réaliser un mélange binaire constitué de (A) et (S), de composition égale à celle point critique supposé on procède ensuite au titrage de ce mélange binaire goutte à goutte, que l'on arrête juste à l'apparition des phases et on note le volume de diluant (B) utilisé.

Après décantation on sépare les deux phases et on les analyse, -si : elles ont la même composition et la même masse, le point critique réel est le point critique supposé, -sinon le point supposé est rejeté.

Dans ce dernier cas on choisit un autre point critique et on refait la même démarche que précédemment jusqu'à l'obtention de deux phases de même composition et la même masse.

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

Cependant pour limiter le domaine d'investigation on opère comme suit :

Par extrapolation de la courbe de conjugaison on cerne la zone d'existence du point critique comme le montre la figure A.3 (l'annexe A).

On réalise deux mélanges binaires de composition  $x'_1$  et  $x'_2$  ( $x'_1=30\%$  et  $x'_2=35\%$  en masse de A), ensuite on titre chacun par le solvant, juste à l'apparition des phases, on arrête le titrage et on note le volume de solvant utilisé.

Après décantation on sépare les deux phases et on détermine leurs masses.

Cinq cas sont alors possibles[7] :

1-)  $m_{E1} = m_{R1}$  dans ce cas le point critique réel est confondu avec  $P_{C1}$

2-)  $m_{E2} = m_{R2}$  le point critique réel est  $P_{C2}$ .

3-)  $m_{E1} > m_{R1}$  et  $m_{E2} < m_{R2}$

Dans ce dernier cas le point critique réel se trouve sur l'arc  $P_{C1}P_{C2}$  et on réalise un mélange

binaire de composition  $x'_3$  tel que  $x'_3 = \left( \frac{x'_1 + x'_2}{2} \right)$  et on titre comme avant.

3-1) si-  $m_{E3} = m_{R3}$  le point critique réel est le point  $P_{C3}$

3-2) si-  $m_{E3} < m_{R3}$  le point critique réel se trouve sur l'arc  $P_{C1}P_{C3}$ , donc l'intervalle  $[x'_3, x'_2]$  est rejeté et on travaille seulement sur l'intervalle  $]x'_1, x'_3[$ , on refait le même travail jusqu'à l'obtention d'un système de  $m_{Ei} = m_{Ri}$

3-3) si-  $m_{E3} > m_{R3}$  dans ce cas c'est l'intervalle  $[x'_3, x'_1]$  qui sera rejeté, et on travaille seulement sur l'intervalle  $]x'_2, x'_3[$  jusqu'à l'obtention d'un système de  $m_{Ei} = m_{Ri}$

4) si-  $m_{E1} < m_{R1}$  le point critique réel se trouve sur l'arc  $P_{C1}S'$ .

Dans ce cas, on choisit un  $x'_i$  qui nous permet d'obtenir un système de  $m_{Ei} > m_{Ri}$ , une fois que  $x'_i$  est obtenu, on recommence la procédure du troisième cas précédent.

5) si-  $m_{E2} > m_{R2}$

Le point critique réel se trouve sur l'arc  $P_{C2}b$ , dans ce cas on choisit un point de l'intervalle  $]x'_2, b[$  qui nous permet d'obtenir un système de  $m_{Ei} < m_{Ri}$  et on refait le titrage.

- Dans notre projet, l'extrapolation de la courbe de conjugaison (figure A.3) nous donne :

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

$$x'_1 = 30\% \text{ en A (\% massique)}$$

$$x'_2 = 35\% \text{ en A (\% massique)}$$

Le titrage donne :

$$V_{B1} = 19.5 \text{ cm}^3 \quad ; \quad m_{E1} = 23.165\text{g} \quad ; \quad m_{R1} = 19.373\text{g}$$

$$V_{B2} = 27.5 \text{ cm}^3 \quad ; \quad m_{E2} = 18.528\text{g} \quad ; \quad m_{R2} = 31.728\text{g}$$

Donc  $m_{E1} > m_{R1}$  et  $m_{E2} < m_{R2}$

C'est bien le troisième cas :

$$\text{On choisit } x'_3 = \left( \frac{x'_1 + x'_2}{2} \right) = \frac{30 + 35}{2} = 32.5\%$$

On réalise alors un nouveau mélange binaire constitué de A et S et on titre.

Le titrage de ce dernier a donné :

$$V_{B3} = 21.60 \text{ cm}^3$$

$$m_{E3} = 20.801 \text{ g}$$

$$m_{R3} = 23.844 \text{ g}$$

$m_{E3} < m_{R3}$  donc le point critique réel se trouve sur l'arc  $P_{C1}P_{C3}$ , on refait la même chose.

$$\text{Soit } x'_4 = \left( \frac{x'_1 + x'_3}{2} \right) = \frac{30 + 32.50}{2} = 31.25\%$$

On réalise un mélange de composition  $x'_4$  qu'on titre, on obtient :

$$V_{B4} = 20.9 \text{ cm}^3$$

$$m_{E4} = 21.831 \text{ g}$$

$$m_{R4} = 21.580 \text{ g}$$

Donc on peut dire que le point critique réel est presque confondu avec  $P_{C4}$  comme montre le tableau ci-dessous.

$x' \times 100$	$V_S \text{ (cm}^3\text{)}$	$V_A \text{ (cm}^3\text{)}$	$V_B \text{ (cm}^3\text{)}$	$m_E \text{ (g)}$	$m_R \text{ (g)}$
30	20	10.5	19.5	23.165	19.373
35	20	12.7	27.5	18.528	31.373
32.5	20	11.4	21.6	20.801	23.844
31.25	20	10.8	20.9	21.831	21.831

**Tableau (3.4) :** détermination du point critique

## **CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide**

---

L'analyse de  $E_4$  et  $R_4$  nous a donnée :

Composition de  $R_4$  :

$$n = 1.403$$

$$m_C = 13 \text{ g}$$

Composition de  $E_4$  :

$$n = 1.402$$

$$m_C = 13.80 \text{ g}$$

par application des équations (3.3),(3.7) et (3.10) on obtient :

Composition de  $R_4 = (21\% \text{ de A, } 31\% \text{ de B, } 48\% \text{ de S})$

Composition de  $E_4 = (20\% \text{ de A, } 30\% \text{ de B, } 50\% \text{ de S})$

Donc  $P_{C4}$  c'est bien le point critique réel de composition :  $P_c = (21\% \text{ de A, } 30\% \text{ de B, } 49\% \text{ de S})$

### **3.5 Interprétation des résultats :**

#### **3.5.1 Evaluation des erreurs[28]:**

Les prélèvements des volumes sont effectués à l'aide d'une pipette sur laquelle il est indiqué que les mesures prises sont exactes donc  $\Delta V=0$ .

Les indices de réfractations sont obtenus à l'aide d'un réfractomètre très précise, donc on peut prendre  $\Delta n = 0$

Les masses sont obtenues à l'aide d'une balance électronique très précise, on prend aussi  $\Delta m_R = 0$ .

La seule erreur qu'on peut prendre en considération c'est bien l'erreur due aux pertes des cristaux formée.

On estime ces pertes à 0.250 g (pertes globaux)  $\Delta m_C = 0.250 \text{ g}$

#### **3.5.2 Calcul d'erreurs :**

##### **A- erreur sur $X_A$ :**

$$X_A = x_A \left( 1 - \frac{93}{127.5} \times \frac{m_C}{m_R} \right)$$



### CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

$$\ln X_A = \ln x_A + \ln(127.5m_R - 93m_C) - \ln 127.5m_R$$

$$d \ln X_A = d[\ln x_A + \ln(127.5m_R - 93m_C) - \ln 127.5m_R]$$

$$\frac{dX_A}{X_A} = \frac{dx_A}{x_A} + \frac{127.5dm_R}{127.5m_R - 93m_C} - \frac{93dm_C}{127.5m_R - 93m_C} - \frac{127.5dm_R}{m_R}$$

$$\frac{dX_A}{X_A} = \frac{dx_A}{x_A} - \frac{93dm_C}{127.5m_R - 93m_C} + 127.5 \left( \frac{1}{127.5m_R - 93m_C} - \frac{1}{m_R} \right) dm_R$$

$$\frac{\Delta X_A}{X_A} = \frac{1}{x_A} \Delta x_A - \left| \frac{93}{127.5m_R - 93m_C} \right| \Delta m_C + 127.5 \left| \frac{1}{127.5m_R - 93m_C} - \frac{1}{m_R} \right| \Delta m_R$$

Or  $\Delta x = 0$  car  $\Delta n = 0$

$\Delta m_R = 0$  donc

$$\frac{\Delta X_A}{X_A} = \left| \frac{93}{127.5m_R - 93m_C} \right| \Delta m_C \quad (3.19)$$

Et 
$$\Delta X_A = X_A \times \frac{93}{127.5m_R - 93m_C} \Delta m_C$$

On remplace  $X_A$  par sa valeur on obtient :

$$\Delta X_A = \frac{93}{127.5} \times \frac{x_A}{m_R} \times \Delta m_C \quad (3.20)$$

#### **B- erreur sur $X_B$**

$$X_B = (1 - x_A) \left( 1 - \frac{93}{127.5} \times \frac{m_C}{m_R} \right)$$

De la même façon que précédente on obtient :

$$\frac{\Delta X_B}{X_B} = \frac{93}{127.5m_R - 93m_C} \Delta m_C \quad (3.21)$$

Et 
$$\Delta X_B = (1 - x_A) \times \frac{93}{127.5m_R} \Delta m_C \quad (3.22)$$

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

### C – erreur sur $X_S$

$$X_S = \frac{93m_C}{127.5m_R}$$

On applique les même étapes on obtient

$$\frac{\Delta X_S}{X_S} = \frac{\Delta m_C}{m_C} \quad (3.23)$$

On remplace  $X_S$  par sa valeur on obtient

$$\Delta X_S = \frac{93}{127.5} \Delta m_C \quad (3.24)$$

### D- erreur sur $Y_A$ :

$$Y_A \frac{m_{A,E}}{m_E} = \frac{m_A - X_A m_R}{m_E}$$

$$\ln Y_A = \ln(m_A - X_A m_R) - \ln m_E$$

$$d(\ln Y_A) = d[\ln(m_A - X_A m_R)] - d(\ln m_E)$$

$$\frac{dY_A}{Y_A} = \frac{d(m_A - X_A m_R)}{m_A - X_A m_R} - \frac{dm_E}{m_E}$$

$$= \frac{dm_A - d(X_A m_R)}{m_A - X_A m_R} - \frac{dm_E}{m_E}$$

$$= \frac{dm_A}{m_A - X_A m_R} - \frac{X_A dm_R + m_R dX_A}{m_A - X_A m_R} - \frac{dm_E}{m_E}$$

$$= \frac{dm_A}{m_A - X_A m_R} - \frac{X_A dm_R}{m_A - X_A m_R} - \frac{m dX_A}{m_A - X_A m_R} - \frac{dm_E}{m_E}$$

D'où

$$\frac{\Delta Y_A}{Y_A} = \left| \frac{1}{m_A - X_A m_R} \right| \Delta m_A + \left| \frac{1}{m_A - X_A m_R} \right| \Delta m_R + \left| \frac{1}{m_A - X_A m_R} \right| \Delta X_A + \frac{\Delta m_E}{m_E}$$

Or :  $m_A = V_A d_A^{20/4}$   $d_A^{20}$  est constante et  $\Delta V_A = 0$

Donc  $\Delta m_A = 0$

$m_E = m_A + m_B + m_S - m_R$  et  $\Delta m_A = \Delta m_B = \Delta m_S = \Delta m_R = 0$

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

$$(m_A - X_A m_R) \neq 0 \Rightarrow |m_A - X_A m_R| = m_A - X_A m_R$$

$$\text{Donc } \frac{\Delta Y_A}{Y_A} = \frac{m_R}{m_A - X_A m_R} \Delta X_A \quad (3.25)$$

En remplace  $\Delta X_A$  par sa valeur donnée par l'équation (3.20)

$$\frac{\Delta Y_A}{Y_A} = \frac{93 x_A}{127.5(m_A - X_A m_R)} \Delta m_C \quad (3.26)$$

$$\Delta Y_A = Y_A \frac{93 x_A}{127.5(m_A - X_A m_R)} \Delta m_C$$

On remplace  $Y_A$  par sa valeur

$$\Delta Y_A = \frac{93}{127.5} \frac{x_A}{m_E} \Delta m_C \quad (3.27)$$

On peut déduire une autre relation supplémentaire

$$\Delta Y_A = \frac{93 x_A m_R}{127.5 m_R m_E} \Delta m_C$$

$$\Delta Y_A = \Delta X_A \frac{m_R}{m_E}$$

$$\frac{\Delta Y_A}{\Delta X_A} = \frac{m_R}{m_E}$$

### E - erreur sur $Y_B$ et $Y_S$

Par les mêmes raisonnements que (D) on obtient :

$$\frac{\Delta Y_B}{Y_B} = \frac{m_R}{m_B - X_B m_R} \Delta X_B$$

On remplace  $X_B$  par sa valeur obtenue en (3.21)

$$\frac{\Delta Y_B}{Y_B} = \frac{m_R}{m_B - X_B m_R} \left[ (1 - x_A) \frac{93}{127.5 m_R} \Delta m_C \right]$$

## CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

$$\frac{\Delta Y_B}{Y_B} = \frac{93(1-x_A)}{127.5(m_B - X_B m_R)} \Delta m_C \quad (3.28)$$

D'où

$$\Delta Y_B = Y_B \cdot \frac{93(1-x_A)}{127.5(m_B - X_B m_R)} \Delta m_C$$

On remplace  $Y_B$  par sa valeur :

$$\Delta Y_B = \frac{93}{127.5} \times \frac{(1-x_A)}{m_E} \Delta m_C \quad (3.29)$$

$$\Delta Y_B = \frac{93}{127.5} \times \frac{(1-x_A)}{m_R} \Delta m_C \cdot \frac{m_R}{m_E}$$

$$\Delta Y_B = \Delta X_B \cdot \frac{m_R}{m_E}$$

$$\frac{\Delta Y_B}{\Delta X_B} = \frac{m_R}{m_E}$$

Et

$$\frac{\Delta Y_S}{Y_S} = \frac{93}{127.5(m_S - X_S m_R)} \Delta m_C \quad (3.30)$$

$$\Delta Y_S = \frac{93}{127.5 m_E} \Delta m_C \quad (3.31)$$

De même on trouve que :  $\frac{\Delta Y_S}{\Delta X_S} = \frac{m_R}{m_E}$

On remarque :

$$\frac{\Delta Y_A}{\Delta X_A} = \frac{\Delta Y_B}{\Delta X_B} = \frac{\Delta Y_S}{\Delta X_S} = \frac{m_R}{m_E} \quad (3.32)$$

**F- erreur sur  $y_A$**

$$y_A = \frac{Y_A}{Y_A + Y_B}$$

$$\ln y_A = \ln Y_A - \ln(Y_A + Y_B)$$

$$d(\ln y_A) = d(\ln Y_A) - d(\ln(Y_A + Y_B))$$

$$\begin{aligned} \frac{dy_A}{y_A} &= \frac{dY_A}{Y_A} - \frac{d(Y_A + Y_B)}{Y_A + Y_B} \\ &= \left( \frac{1}{Y_A} - \frac{1}{Y_A + Y_B} \right) dY_A - \frac{1}{Y_A + Y_B} dY_B \end{aligned}$$

### CHAPTER 3 : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide

---

$$\frac{\Delta y_A}{y_A} = \left| \frac{Y_B}{Y_A(Y_A + Y_B)} \right| \Delta Y_A + \left| \frac{1}{Y_A + Y_B} \right| \Delta Y_B$$
$$\frac{\Delta y_A}{y_A} = \frac{Y_B}{Y_A(Y_A + Y_B)} \Delta Y_A + \frac{1}{Y_B + Y_A} \Delta Y_B \quad (3.33)$$

On remplace  $y_A$  par sa valeur on obtient

$$\Delta y_A = \frac{Y_B}{(Y_A + Y_B)^2} \Delta Y_A + \frac{Y_A}{(Y_A + Y_B)^2} \Delta Y_B \quad (3.34)$$

L'ensemble des résultats numériques sont consignés dans le tableau A.4 (voir l'annexe A)

Après les calculs d'erreurs on peut confirmer que l'ensemble des résultats expérimentaux sont acceptables.

### Nomenclature de chapitre 3

---

A	Soluté	(-)
B	diluant	(-)
S	Solvant	(-)
d	Masse volumique	(g/ml)
V	Volume	(ml)
$m_C$	masse des cristaux obtenus	(g)
$m_E$	la masse totale du extrait	(g)
$m_R$	la masse totale du raffinat	(g)
$m_{A,E}, m_{A,R}$	masse de soluté dans l'extrait et le raffinat	(g)
$m_{B,E}, m_{B,R}$	masse de diluant dans l'extrait et le raffinat	(g)
$m_{S,E}, m_{S,R}$	masse de solvant dans l'extrait et le raffinat	(g)
$P_C$	point critique	(-)
T	température	(K)
$X_A$	fraction molaire de soluté dans le raffinat	(-)
$X_B$	fraction molaire de diluant dans le raffinat	(-)
$X_S$	fraction molaire de solvant dans le raffinat	(-)
$x_A$	fraction molaire de soluté dans le raffinat sans solvant (free solvant)	(-)
$x_B$	fraction molaire de diluant dans le raffinat sans solvant (free solvant)	(-)
$Y_A$	fraction molaire de soluté dans l'extrait	(-)
$Y_B$	fraction molaire de diluant dans l'extrait	(-)
$Y_S$	fraction molaire de solvant dans l'extrait	(-)
$y_A$	fraction molaire de soluté dans l'extrait sans solvant (free solvant)	(-)
$y_B$	fraction molaire de diluant dans le raffinat sans solvant (free solvant)	(-)

## ***CHAPITRE 4***

---

***Prédiction de l'équilibre liquide-liquide par les  
équations de Maxwell-Stefan***

4.1	Modèle mathématique détaillé .....	64
4.2	Les équation de Maxwell-Stefan.....	65
4.3	Résolution des équations de Maxwell-Stefan.....	67
4.3.1.	Solution directe.....	68
4.3.2.	Solution exacte.....	70
4.3.2.1.	Calcul des matrices de correction.....	73
4.3.2.2.	Formulation mathématique.....	74
4.4	Calcul des coefficients de transfert	
4.5	Détermination des coefficients de diffusion.....	74
4.4.1	Calcul des coefficient de diffusion mutuelle.....	74
4.4.2	Calcul des coefficients de diffusion à dilution infinie.....	76
	<b>Nomenclature du chapitre 4</b> .....	77



## Prédiction de l'équilibre liquide-liquide par les équations de Maxwell-Stefan

### 4.1 Modèle mathématique détaillée

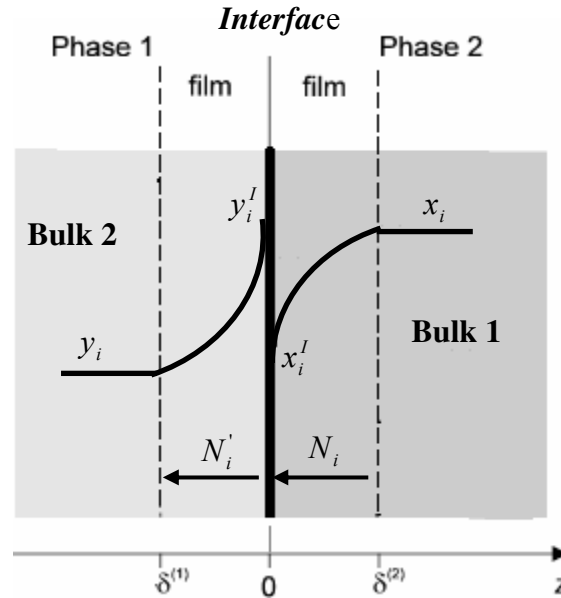


Figure (4.1) : Représentation discrétisée de l'interface

L'étude sur la discrétisation permet d'établir l'ensemble d'équations algébriques qui sont nécessaire pour décrire l'équilibre et le transfert de matière entre les phases.

L'ensemble résultant d'équations algébriques se compose des indépendants  $(5n-4)$  variables et la même nombre d'équations, le tableau 4.1 donne une vue d'ensemble de ces variables.

Avec la définition d'un coefficient de distribution pour chaque composant, les deux phases sont alors liés par l'équation suivante.

$$mK_i x_i^I - y_i^I = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.1)$$

Les différents flux molaires sont donnés par

$$N_i = N_i^I = N_i' \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.2)$$

Puisque les flux molaire  $N_i$  et  $N_i'$  sont calculés indépendamment avec le modèle de transfert de matière choisie pour l'équation de deux phases [29].

$$N_i - N_i^I = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.3)$$

$$N_i' - N_i^I = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.4)$$

Les dernières équations nécessaires pour déterminer le système sont les équations de sommation

## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^{Nc} x_i - 1 &= 0 \\
 \sum_{i=1}^{Nc} y_i - 1 &= 0 \\
 \sum_{i=1}^{Nc} x_i^I - 1 &= 0 \\
 \sum_{i=1}^{Nc} y_i^I - 1 &= 0
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

<i>Les variables</i>	<i>Nombre des variables</i>	<i>Description</i>
$x_i$	n-1	Fractions molaires dans la phase aqueuse
$y_i$	n-1	Fractions molaires dans la phase organique
$x_i^I$	n-1	Fractions molaires aux l'interfaces
$y_i^I$	n-1	Fractions molaires aux l'interfaces
$N_i^I$	n	Flux de transfert aux l'interfaces
total	5n-4	Total

**Tableau (4.1) :** liste des inconnues

Les flux  $N_i^I$  résultent de deux contributions, l'une diffusionnelle  $mJ$ , l'autre convective

$$N_i^I = mJ_i + x_i^I \cdot N_i \quad i = 1, 2, \dots, Nc - 1 \tag{4.6}$$

Pour calculer le flux diffusionnelle  $mJ$ , un modèle de transfert a été adopté. Il repose sur la résolution des équations de Maxwell-Stefan dont les qualités prédictives ont été éprouvées et reconnues.

### 4.2 Les équation de Maxwell-Stefan

Dans le cas d'un mélange multiconstituants, la diffusion est décrite par les équations de Stefan-Maxwell. Ces équations sont démontrées par (Krishna et Wesselingh, 1997; Taylor et Krishna, 1993 ; Lightfoot, 1974; Maxwell, 1866; Stefan, 1871), à partir de la conservation de la quantité de mouvement lors de collisions élastiques dans un mélange idéal à deux constituants. Ces expressions se généralisent alors à plusieurs constituants sous la forme[30] :

$$d_i = - \sum_{j=1}^{Nc} \frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{D_{ij}} \tag{4.7}$$

## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

où  $d_i$  est la force motrice pour la diffusion du constituant dans le mélange. Les  $D_{ij}$  sont les coefficients de diffusion binaires de Maxwell Stefan et ils sont symétriques.

Dans le cas d'un mélange idéal,  $d_i = \nabla x_i$  ;

Dans le cas d'un mélange non idéal,  $d_i = \frac{x_i}{R \cdot T} \cdot \nabla \mu_{i|T,P}$ .

Etant donné que pour tout constituant  $i$  :

Le flux de transfert entre phases peut être défini par :  $N_i = c_i u_i$

Le flux de transfert peut être aussi défini en fonction de flux diffusionnels par :

$$N_i - J_i - y_i \cdot \sum_{i=1}^{N_c} N_i = 0 \quad (4.8)$$

Alors l'équation (4.7) dans un mélange non idéal devient :

$$d_i = \frac{x_i}{R \cdot T} \cdot \nabla \mu_i = \sum_{m=1}^{N_c} \frac{x_i N_m - x_m N_i}{c_t \cdot D_{im}} \quad (4.9)$$

où encore en termes de flux diffusionnels

$$\begin{aligned} d_i &= \sum_{m=1}^{N_c} \frac{x_i \cdot \left( J_m + x_m \cdot \sum_{l=1}^{N_c} N_l \right) - x_m \cdot \left( J_i + x_i \cdot \sum_{l=1}^{N_c} N_l \right)}{c_t \cdot D_{i,m}} \\ &= \sum_{m=1}^{N_c} \frac{x_i \cdot J_m + x_i \cdot x_m \cdot \sum_{l=1}^{N_c} N_l - x_m \cdot J_i - x_m \cdot x_i \cdot \sum_{l=1}^{N_c} N_l}{c_t \cdot D_{i,m}} \\ &= \sum_{m=1}^{N_c} \frac{x_i \cdot J_m - x_m \cdot J_i}{c_t \cdot D_{i,m}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Dans le cas de mélanges de liquides, on peut exprimer simplement les gradients de potentiels chimiques en fonction des fractions molaires, ainsi :

$$\begin{aligned} d_i &= \frac{x_i}{R \cdot T} \cdot \nabla \mu_{i|T,P} \\ &= \frac{x_i}{R \cdot T} \cdot \sum_{m=1}^{N_c-1} \left[ \frac{\partial \mu_i}{\partial x_m} \Big|_{T,P,\Sigma} \cdot \nabla x_m \right] \\ &= \frac{x_i}{R \cdot T} \cdot \sum_{m=1}^{N_c-1} R \cdot T \cdot \left[ \frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i \cdot x_i)]}{\partial x_m} \Big|_{T,P,\Sigma} \cdot \nabla x_m \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= x_i \cdot \sum_{m=1}^{N_c-1} \left[ \left[ \frac{\partial [\text{Ln}(x_i)]}{\partial x_m} + \frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i)]}{\partial x_m} \right]_{T,P,\Sigma} \right] \cdot \nabla x_m \\
 &= \sum_{m=1}^{N_c-1} \left[ \left[ \delta_{i,m} + x_i \cdot \frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i)]}{\partial x_m} \right]_{T,P,\Sigma} \right] \cdot \nabla x_m \\
 &= \sum_{m=1}^{N_c-1} \left[ \Gamma_{i,m} \cdot \nabla x_m \right]
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'espèce  $i$  dans le mélange. On fait apparaître ici  $\Gamma_{i,m}$  comme étant un facteur de correction thermodynamique tenant compte de la non-idéalité de la solution. Il est défini par :

$$\Gamma_{i,m} = \delta_{i,m} + x_i \cdot \frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i)]}{\partial x_m} \Bigg|_{T,P,\Sigma} \tag{4.12}$$

où  $\delta_{i,m}$  désigne le symbole de Kronecker. Le symbole  $\Sigma$ , quant à lui, indique que la dérivée de  $\text{Ln}(\gamma_i)$  par rapport à  $x_m$  est calculée sous la contrainte  $\sum_i x_i = 1$ . Plus clairement :

$$\frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i)]}{\partial x_m} \Bigg|_{T,P,\Sigma} = \frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i)]}{\partial x_m} \Bigg|_{T,P,x_k; k \neq m; k=1, \dots, N_c-1} \tag{4.13}$$

Pour les liquides, une liste sommaire d'expressions pour les  $\Gamma_{i,m}$  est fournie en **annexe B** pour différents types de modèles thermodynamiques [31].

### 4.3 Résolution des équations de Maxwell-Stefan

La structure des équations de Maxwell-Stefan appliquées au modèle du double-film s'adapte particulièrement bien à une formulation matricielle. Nous avons déjà vu que :

$$d_i = \sum_{m=1}^{N_c-1} \left[ \Gamma_{i,m} \cdot \nabla x_m \right] = \sum_{m=1}^{N_c} \frac{x_i \cdot J_m - x_m \cdot J_i}{c_t \cdot D_{i,m}} = \sum_{m=1}^{N_c} \frac{x_i \cdot N_m - x_m \cdot N_i}{c_t \cdot D_{i,m}} \tag{4.14}$$

Pour la résolution des équations de Maxwell-Sefan (ou équations de transport), il existe plusieurs méthodes, Dans le cadre de notre étude, nous avons privilégié la solution directe et la solution exacte cette dernier est le plus communément utilisée.

## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

La première solution est basée sur différents approximations sur l'équations de Maxwell-Stefan [32,33], l'autre est appelé la solution exact de Krishna et Standart [34,35,36,37,38,39], qui est basée sur la transformation de les équations de Maxwell-Stefan en ensembles des matrices.

### 4.3.1 Méthode I : Méthode directe

On peut écrire l'équation (4-36)

$$d_i = x_i \cdot \nabla \ln a_i = \sum_{m=1}^n \frac{x_i N_m - x_m N_i}{c_i \mathcal{D}_{ij}} \quad (4.15)$$

Alors le but de ces approximations est simplifie le système des équations différentielles à un système algébrique par l'élimination de l'opérateur ( $\nabla$ ), Il y a deux types d'approximations de  $\nabla \ln a_i$  :

$$\nabla \ln a_i = \Delta a_i^{(P)} / (\bar{a}_i^{(P)} \delta^{(P)}) \quad (4.16)$$

$$\nabla \ln a_i = \Delta \ln a_i^{(P)} / \delta^{(P)} \quad (4.17)$$

Où  $\delta^{(P)}$  représente l'épaisseur du film a coté de la phase  $P$ .

La barre au-dessus du symbole  $a_i$  indique que la quantité considérée doit être évaluée à une composition moyenne, nous écrivons l'équations de transport sous la forme

$$\tau_i^{(P)} = d_i^{(P)} - \frac{\delta^{(P)}}{c^{(P)}} \sum_{j=1}^{Nc} f_{ij}^{(P)} = 0, \quad i=1,2,\dots,Nc-1; \quad P=1,2 \quad (4.18)$$

Le potentiel d'échange généralisé  $d_i^{(P)}$  dépend pour de quelle approximation est utilisé pour  $\nabla \ln a_i$ .

$$d_i^{(P)} = \bar{x}_i^{(P)} \frac{\Delta a_i^{(P)}}{\bar{a}_i^{(P)}} = \frac{\Delta a_i^{(P)}}{\bar{\gamma}_i^{(P)}} \quad (4.19)$$

et

$$d_i^{(P)} = \bar{x}_i^{(P)} \Delta \ln a_i^{(P)}$$

Avec :

$$\Delta a_i^{(P)} = a_{i,+}^{(P)} - a_{i,-}^{(P)}$$

Les indices (+,-) représenter les frontières supérieures et inférieures de film, respectivement.

Le terme de friction  $f_{ij}^{(P)}$  donné par :

$$f_{ij}^{(P)} = \frac{\bar{x}_i^{(P)} N_j^{(P)} - \bar{x}_j^{(P)} N_i^{(P)}}{\mathcal{D}_{ij}^{(P)}} \Rightarrow f_{ij}^{(P)} = f_{ji}^{(P)} \quad (4.20)$$

Pour ces équations nous pouvons voir que l'ensemble complet des variables se compose :

-

## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

---

- Les compositions de bulk,  $\underline{x}^{(1)}$  ;  $\underline{x}_+^{(2)}$
- les compositions à l'interface  $\underline{x}_+^{(1)}$  ;  $\underline{x}_-^{(2)}$
- le flux  $N_i^{(P)}$
- l'épaisseur du film  $\delta^{(1)}$  et  $\delta^{(2)}$
- la concentration totale  $c^{(1)}$  et  $c^{(2)}$
- les activités de tous les composants dans le bulk et à l'interface
- la diffusivités  $D_{ij}$

En général, la concentration, l'activité, la viscosité de mélange, la diffusivités et même l'épaisseur de film dépendent de la composition. Pour réduire le nombre de variables, nous avons besoin d'expressions mathématiques pour ces dépendances :

### Concentration totale

La concentration totale de chaque phase peut être évalués à partir des masses volumiques et des masses molaires des substances pures.

### Viscosité de mélange

Il y a deux façons pour calculer la viscosité de mélange l'une basée sur les composition de Bulk pour chaque phase l'autre basée sur le moyenne arithmétique de composition Bulk+interface, dans notre travail on choisi la deuxième approche pour calculé la viscosité de système pour chaque phase comme le montre l'équation (4.42) :

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \ln \eta_i^\circ \quad (4.21)$$

Ou,  $\eta, \eta_i^\circ$  sont les viscosité de mélange et de compose pur

### Activités

Pour la thermodynamique du système nous avons besoin d'un modèle thermodynamique tel que ces modèle UNIQUAC ou NRTL pour calculer les coefficients d'activités ainsi les activités des constituants, dans notre travail nous utilisons l'UNIQUAC et NRTL (voir chapitre 2).

### Diffusivités

Pour l'évaluation des trois diffusivités aux compositions arbitraires, nous prenons deux méthodes à notre disposition, un par Wesselingh et Krishna (Voire la paragraphe 4.4)

### L'épaisseur de film

Dans un grand nombre de cas, la détermination de l'épaisseur du film  $\delta$  n'est pas possible, *J.A. Wesselingh & A.M. Bollen* proposeront une corrélation pour calculer l'épaisseur de film

## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

de chaque phase cette corrélation basé sur un facteur  $b$  qui proportion avec l'épaisseur de film et la viscosité du mélange, par l'équation suivante :

$$\delta(\eta) = 10^{3b-5} \times \eta^b \quad (4.22)$$

### **Remarque :**

Dans les systèmes liquide fortement non idéal c.a.d les phases sont loin à l'équilibre on subdiviser les films en un certain nombre de subfilms ou de tranches Ceci exige une légère modification de les équations de transport.

$$\tau_{ir}^{(P)} = \frac{\Delta a_{ir}^{(P)}}{\bar{\gamma}_{ir}^{(P)}} - \frac{\delta_r^{(P)}}{\bar{c}_r^{(P)}} \sum_{j=1}^{N_c} f_{ijr}^{(P)}, f_{ijr}^{(P)} = \frac{\bar{x}_{ir}^{(P)} N_j - \bar{x}_{jr}^{(P)} N_i}{\bar{D}_{ijr}^{(P)}}, r \in \{1, \dots, \xi^{(P)}\} \quad (4.23)$$

Ou,  $\xi^{(P)}$  et  $r$  sont le nombre de subfilms et le pas respectivement.

### 4.3.2 Méthode II : Méthode Exacte

Sous forme matricielle, l'équation de Maxwell-Stefan (4-36) s'écrit de la manière suivante

$$[\Gamma] \cdot (\nabla x) = -\frac{1}{c_t} \cdot [B] \cdot (J) \quad (4.24)$$

où les éléments de la matrice  $[B]$  sont définis par :

$$B_{i,i} = \frac{x_i}{D_{i,N_c}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{N_c} \frac{x_l}{D_{i,l}} \quad (4.25)$$

$$B_{i,m} = -x_i \cdot \left( \frac{1}{D_{i,m}} - \frac{1}{D_{i,N_c}} \right) \quad (4.26)$$

Il est utile de rappeler ici que ces termes ne sont définis que pour les  $N_c - 1$  premiers constituants, l'influence du dernier étant pris en compte dans les coefficients de la matrice  $[B]$ . On peut donc établir une relation directe entre les flux diffusionnels et les gradients de concentration :

$$(J) = -c_t \cdot [B]^{-1} \cdot [\Gamma] \cdot (\nabla x) \quad (4.27)$$

Si on introduit la variable adimensionnelle  $\eta = \frac{z}{\delta}$ , où  $\delta$  représente l'épaisseur du film et  $z$  la coordonnée spatiale le long du chemin de diffusion, il en résulte :

$$(J) = -\frac{c_t}{\delta} \cdot [B]^{-1} \cdot [\Gamma] \cdot \left( \frac{dx}{d\eta} \right) = -[K] \cdot \left( \frac{dx}{d\eta} \right) \quad (4.28)$$

## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

Les relations constitutives pour décrire les flux diffusionnels étant désormais bien établies, nous abordons maintenant la résolution de ces équations.

Le terme de solution exacte est quelque peu abusif, car cette solution n'est exacte que dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, pour lesquels les coefficients de diffusion binaire  $\mathfrak{D}_{i,j}$  sont indépendants de la composition. Une solution générale pour les équations de Maxwell-Stefan appliquées à un système de  $N_c$  constituants a tout d'abord été développé par Turevskii et coll. (1974) puis indépendamment par Krishna et Standart (1976). Le développement de cette solution s'organise autour d'une réécriture de l'équation (4.36) sous la forme suivante[40]:

$$\frac{dx_i}{d\eta} = \sum_{m=1}^{N_c} \frac{x_i \cdot N_m - x_m \cdot N_i}{c_t \cdot \mathfrak{D}_{i,m} / \delta} = \Phi_{i,i} \cdot x_i + \left[ \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^{N_c-1} \Phi_{i,m} \cdot x_m \right] + \varphi_i \quad (4.29)$$

En introduisant les coefficients de transfert binaire  $k_{i,m} = \frac{D_{i,m}}{\delta}$ , les coefficients de la matrice  $[\Phi]$  et du vecteur  $(\varphi)$  sont définis par les relations suivantes :

$$\Phi_{i,i} = \frac{N_i}{c_t \cdot k_{i,N_c}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{N_c} \frac{N_l}{c_t \cdot k_{i,l}} \quad (4.30)$$

$$\Phi_{i,m} = -N_i \cdot \left( \frac{1}{c_t \cdot k_{i,m}} - \frac{1}{c_t \cdot k_{i,N_c}} \right) \quad (4.31)$$

$$\varphi_i = -\frac{N_i}{c_t \cdot k_{i,N_c}} \quad (4.32)$$

Sous forme matricielle, l'équation 4.29 s'écrit de la manière suivante :

$$\left( \frac{dx}{d\eta} \right) = [\Phi] \cdot (x) + (\varphi) \quad (4.33)$$

$$\text{avec : } (J) = -[\kappa] \cdot \left( \frac{dx}{d\eta} \right) \quad (4.34)$$

La résolution du système différentiel (4.33) repose sur l'hypothèse fondamentale d'un système idéal, où  $k_{i,m}$  reste inchangé à travers le film. Les flux de transfert  $N_i$  étant par définition constants, puisqu'il n'y a pas d'accumulation dans le film, la matrice  $[\Phi]$  et le vecteur  $(\varphi)$  sont donc constants le long du chemin de diffusion. Dans la pratique, les



## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

coefficients de transfert  $k_{i,m}$  sont évalués pour  $z = 0$ , i.e., en prenant la composition de Bulk. Ainsi, les équations (4.33) constituent un système d'équations différentielles à coefficients constants que l'on peut résoudre avec les conditions aux limites suivantes :

- pour  $z = 0, \eta = 0$  :  $x_\eta = x$  (composition de Bulk) ;
- pour  $z = \delta, \eta = 1$  :  $x_\eta = x^I$  (composition à l'interface).

On peut aisément démontrer que la solution est de la forme suivante :

$$x_\eta - x = \left[ \exp([\Phi] \cdot \eta) - [I] \right] \cdot \left[ \exp([\Phi]) - [I] \right]^{-1} \cdot (x^I - x) \quad (4.35)$$

La dérivation de cette expression fournit directement les flux diffusionnels :

- au bord du film (Bulk) ( $z = 0, \eta = 0$ ) :

$$\begin{aligned} (J)_{\eta=0} &= -[\kappa] \cdot \left( \frac{dx}{d\eta} \right)_{\eta=0} \\ &= [\kappa] \cdot [\Phi] \cdot \left[ \exp([\Phi]) - [I] \right]^{-1} \cdot (x - x^I) \\ &= [\kappa] \cdot [Z] \cdot (x - x^I) \\ &= [\kappa^\bullet] \cdot (x - x^I) \end{aligned} \quad (4.36)$$

- et à l'interface ( $z = \delta, \eta = 1$ ) :

$$\begin{aligned} (J)_{\eta=1} &= -[\kappa] \cdot \left( \frac{dx}{d\eta} \right)_{\eta=1} \\ &= [\kappa] \cdot [\Phi] \cdot \left[ \exp([\Phi]) \right] \cdot \left[ \exp([\Phi]) - [I] \right]^{-1} \cdot (x - x^I) \\ &= [\kappa] \cdot [Z^I] \cdot (x - x^I) \\ &= [\kappa^{I\bullet}] \cdot (x - x^I) \end{aligned} \quad (4.37)$$

On peut montrer que :

$$\lim_{\substack{N_i \rightarrow 0 \\ i=1, \dots, N_c}} [\Phi] = [0] ; \lim_{[\Phi] \rightarrow [0]} [Z] = [I] ; \lim_{[\Phi] \rightarrow [0]} [Z^I] = [I]$$

$$\text{ce qui implique : } \lim_{\substack{N_i \rightarrow 0 \\ i=1, \dots, N_c}} [\kappa^\bullet] = [\kappa] \text{ et } \lim_{\substack{N_i \rightarrow 0 \\ i=1, \dots, N_c}} [\kappa^{I\bullet}] = [\kappa]$$

## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

Ainsi, le calcul des flux diffusionnels fait intervenir la matrice des coefficients de transfert multi-constituant à faible flux  $[\kappa]$  qui est corrigée par une matrice de correction  $[Z]$ , si on calcule les flux diffusionnels au bord du film, ou par  $[Z^1]$ , à l'interface. Ces matrices de correction traduisent le fait que des flux de transfert élevés peuvent modifier les profils de concentration dans le film et donc les flux diffusionnels eux-mêmes. Pour cette raison, on appelle les matrices  $[\kappa^\bullet]$  et  $[\kappa^{1\bullet}]$ , matrices des coefficients de transfert corrigés[41].

Pour des systèmes liquides, l'idéalité n'est plus assurée. Krishna (1977) propose dans cette situation de résoudre :

$$[\Gamma] \cdot \left( \frac{dx}{d\eta} \right) = [\Phi] \cdot (x) + (\varphi) \quad (4.38)$$

$$(J) = -\frac{c_t}{\delta} \cdot [B]^{-1} \cdot [\Gamma] \cdot \left( \frac{dx}{d\eta} \right) = -[\kappa] \cdot \left( \frac{dx}{d\eta} \right) \quad (4.39)$$

Sous les hypothèses suivantes :

- les facteurs de corrections thermodynamiques restent inchangés à travers le film, i.e., la matrice  $[\Gamma]$  est supposée invariante. Elle est prise égale à  $[\Gamma]_{\text{moy}}$ , pour laquelle les  $\Gamma_{i,m}$  sont évalués à la moyenne arithmétique des compositions;
- de même, les coefficients de transfert sont supposés constants et évalués à l'origine du film ( $z = 0$ ).

Ainsi, on retrouve un système différentiel tout à fait analogue au cas idéal dont la résolution donne les expressions suivantes pour les matrices de correction [42] :

$$[Z] = [\theta] \cdot [\exp([\theta]) - [I]]^{-1} \quad (4.40)$$

$$[Z^1] = [\theta] \cdot [\exp([\theta])] \cdot [\exp([\theta]) - [I]]^{-1}, \text{ avec } [\theta] = [\Gamma]_{\text{moy}}^{-1} \cdot [\Phi] \quad (4.41)$$

### 4.3.2.1 Calcul des matrices de correction

Les matrices de correction sont calculées pour chaque phase, Les deux méthodes les plus utilisées sont l'application du théorème de Sylvester (Amundsen, 1966) et le calcul de l'exponentielle par développement en série entière.

Initialement, la première méthode connut un grand succès, car elle était particulièrement bien adaptée à l'étude des mélanges ternaires, qui se restreignent au calcul d'exponentielle de matrices de dimension 2. Du reste, pour ce cas précis, le calcul se fait sous

## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

forme littérale et requiert la connaissance des valeurs propres de matrice  $[\Phi]$ . L'utilisation de la base des vecteurs propres associés permet un calcul quasi-immédiat des matrices de correction [31,43].

### Théorème de Sylvester

$$[Z] = \sum_{i=1}^m \hat{Z}_i \left\{ \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m [\Phi] - \hat{\Phi}_j [I] \right\} / \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m (\hat{\Phi}_i - \hat{\Phi}_j) \quad (4.42)$$

### 4.3.2.2 Formulation mathématique

L'approche Maxwell-Stefan est incorporée à notre modèle par l'intermédiaire des équations de flux (Eq.4.8) où apparaissent les modèles de flux diffusionnels. Nous avons choisi de les évaluer à l'interface. Ils sont donnés par les relations suivantes :

- pour la phase aqueuse :

$$mJ_i^R = \sum_{m=1}^{N_c-1} \kappa_{i,m}^{I \cdot R} \cdot (x_m^I - x_m) \quad (4.43)$$

- pour la phase organique :

$$mJ_i^E = \sum_{m=1}^{N_c-1} \kappa_{i,m}^{I \cdot E} \cdot (y_m - y_m^I) \quad (4.44)$$

## 4.4 Calcul des coefficients de transfert

Dans un grand nombre de cas, la détermination de l'épaisseur du film  $\delta$  n'est pas possible et l'on est obligé d'avoir recourt à des méthodes empiriques pour l'estimation des coefficients de transfert. Dans notre travail on utilisant : l'équation (4.22) pour déterminer l'épaisseur de film et puit on estimé les coefficients de transfert par sa formule ; la corrélation de Calderbank & Moo-Young ; corrélations sous la forme de relations donnant le nombre de Sherwood en fonction d'autres nombres adimensionnels tels que : Reynolds, Schmidt (voir l'annexe B-2).

## 4.5 Détermination des coefficients de diffusion

### 4.5.1 Calcul des coefficient de diffusion mutuelle

La résolution des équations de Maxwell-Stefan nécessite la connaissance des coefficients de transfert dont on a vu qu'ils étaient fonction, entre autres, des coefficients de diffusion binaire. Dans le cas des liquides concentrés, toutes les corrélations que l'on a pu trouver font intervenir les coefficients de diffusion à dilution infinie. Globalement, d'après ce

## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

que nous avons pu relever sur l'évaluation des coefficients de diffusion mutuelle, les corrélations disponibles, pour un mélange binaire, ont toujours la forme suivante :

$$D_{1,2} = D^\infty \cdot \Gamma_{1,2}^{p-1} \quad (4.45)$$

où  $D^\infty$  est une fonction des coefficients de diffusion à dilution infinie et  $p$  un exposant pouvant varier entre 0 et 1 selon le type de mélange considéré. Pour  $p = 1$ , on peut citer l'expression de Caldwell et Babb (1956) [44] :

$$D_{1,2} = D^\infty = x_2 \cdot D_{1,2}^\infty + x_1 \cdot D_{2,1}^\infty \quad (4.46)$$

ou encore celle de Vignes (1966) :

$$D_{1,2} = D^\infty = \left[ \left( D_{1,2}^\infty \right)^{x_2} \cdot \left( D_{2,1}^\infty \right)^{x_1} \right] \quad (4.47)$$

Cette dernière est habituellement recommandée pour l'évaluation des coefficients de diffusion binaire. Néanmoins, d'autres méthodes peuvent s'avérer plus efficaces.

Le paramètre  $p$ , qui tient compte de la non-idéalité, a été le sujet d'un grand nombre d'études. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Rathbun et Babb (1966), de Kosanovich et Cullinan (1976) ou encore de Siddiqi et Lucas (1986). Ces derniers ont établi notamment que pour des mélanges binaires de corps polaires, il était préférable de prendre  $p=1$  et de choisir pour  $D^\infty$  l'expression suivante :

$$D^\infty = \phi_2 \cdot D_{1,2}^\infty + \phi_1 \cdot D_{2,1}^\infty \quad (4.48)$$

où  $\phi$  représente la fraction volumique.

L'ensemble de ces corrélations concerne uniquement l'évaluation des diffusions dans un mélange binaire. Or, rien ne garantit *a priori* l'égalité du coefficient de diffusion binaire d'une paire  $i$ - $j$  estimé par une expression telle que celle de Vignes (66) avec celui de cette même paire dans un mélange multi-constituant.

C'est sur la base de résultats expérimentaux que quelques méthodes de prédiction des diffusions de Maxwell-Stefan dans des systèmes multi-constituants ont été développées. Celles-ci résultent de la généralisation à  $N_C$  constituants des techniques présentées ci-dessus. L'équation de Vignes, par exemple, est généralisée par Wesselingh et Krishna (1990) sous la forme suivante [45] :

$$D_{i,j} = \left( D_{i,j}^{x_j \rightarrow 1} \right)^{(1+x_j-x_i)/2} \times \left( D_{j,i}^{x_i \rightarrow 1} \right)^{(1+x_i-x_j)/2} \quad (4.49)$$

## Chapitre 4 : Prédiction de l'équilibre liq-liq par les équations de Maxwell-Stefan

où  $\mathcal{D}_{i,j}^{x_j \rightarrow 1}$  représente la valeur limite du coefficient de diffusion de Maxwell-Stefan du couple i-j quand le constituant j devient majoritaire. La validité d'une telle corrélation reste encore à prouver, d'autant plus que d'un auteur à l'autre, on dispose d'expressions différentes quant aux valeurs de  $\mathcal{D}_{i,j}^{x_j \rightarrow 1}$  (Kojimann et Taylor, 1991).

$$\mathcal{D}_{i,j} = \left( \mathcal{D}_{i,j}^{x_j \rightarrow 1} \right)^{x_j} \cdot \left( \mathcal{D}_{j,i}^{x_i \rightarrow 1} \right)^{x_i} \cdot \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i \\ k \neq j}}^{N_C} \left( \mathcal{D}_{i,k}^{x_k \rightarrow 1} \mathcal{D}_{j,k}^{x_k \rightarrow 1} \right)^{x_k / 2} \quad (4.50)$$

Finalement, la connaissance des diffusivités dans les systèmes liquides reste très limitée. Les données expérimentales sur ces paramètres font encore cruellement défaut. Néanmoins, on peut espérer que l'avènement de la simulation moléculaire produira des résultats intéressants dans ce domaine.

### 4.5.2 Calcul des coefficients de diffusion à dilution infinie

La détermination des coefficients de diffusion dans un mélange liquide repose sur des théories fortement idéalisées et n'offre pas, à proprement parler, de résultats probants. Néanmoins, l'équation de Stokes-Einstein est souvent appliquée. Elle se présente sous cette forme [46] :

$$\mathcal{D}_{i,j}^{x_j \rightarrow 1} = \left( \frac{k_b T}{4\pi \eta_j^0 r_i^2 / r_j} \right) \quad (4.51)$$

avec :

- $K_b$  : constante de Boltzmann
- T : température (K)
- $r_i$  : rayon moléculaire du constituant i
- $\eta_j^0$  : viscosité du constituant j pur

## Nomenclature de chapitre 4

$c_t$	concentration totale	(mol/m <sup>3</sup> )
$d$	potentiel d'échange	(-)
$\mathcal{D}$	coefficient de diffusion de M-S	(m <sup>2</sup> /s)
[I]	matrice identité	
mJ	Modèle de flux diffusionnels	(mol/s)
mK	Modèle de constante d'équilibre	(-)
$k$	coefficient de transfert binaire	(mol/m <sup>2</sup> s)
$N, N'$	flux de transfert	(mol/s)
$N_C$	nombre de constituants	(-)
$P$	pression opératoire	(Atm)
$R$	constante des gaz parfaits	(J/mol.K)
$T$	température	(K)
$u$	vitesse molaire de diffusion	(m/s)
$x, y$	fraction molaire (côté phase raffinat, extrais)	(-)
$x', y'$	fraction molaire (a l'interface phase raffinat, extrais)	(-)
$z$	coordonnée spatiale	(m)
[Z]	matrice de correction	
<b>Lettres grecques</b>		
[ $\theta$ ]	matrice des taux de transfert (cas non-idéal) pour la solution exacte	
$\delta$	épaisseur du film	(m)
$\delta_{i,m}$	symbole de Kronecker	
[ $\Phi$ ]	matrice des taux de transfert (cas idéal) pour la solution exacte	
[ $\Gamma$ ]	matrice des facteurs thermodynamique	
$\gamma$	coefficient d'activité	
[ $\kappa$ ]	matrice des coefficients de transfert multi-constituant à faible flux	
$\mu$	potentiel chimique	(J/mol)
$\mu$	viscosité dynamique	(kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\nu$	viscosité cinématique	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\rho$	masse volumique	(kg/m <sup>3</sup> )
<b>Indices et exposants</b>		
$\infty$	dilution infinie	
$\wedge$	Valeur propre	
$P$	phase	
•	corrigé	
I	interface	

# ***CHAPITRE 5***

---

## ***Algorithmes génétiques***

5.1 Historique.....	78
5.2 Définition.....	78
5.3 Organisation des algorithmes génétiques.....	79
5.4 Fonctionnement d'un algorithme génétique.....	79
5.5 Opérateurs génétiques.....	80
5.5.1. Génération de la population initiale .....	80
5.5.2. La sélection .....	81
5.5.2.1. La méthode de roulette.....	81
5.5.2.2. Méthode du classement par range.....	82
5.5.2.3. Sélections par tournois.....	84
5.5.3. Le croisement.....	84
5.5.3.1. Croisement à un point.....	85
5.5.3.2. Croisement à deux points.....	85
5.5.3.3. Croisement à k points.....	85
5.5.3.4. Croisement uniforme.....	86
5.5.4. La mutation.....	86
5.5.4.1. Mutation aléatoire.....	87
5.5.4.2. Mutation uniforme.....	87
5.5.5. Remplacement de la population.....	88
5.5.6. L'élitisme.....	88
5.6. Les paramètres d'un Algorithme Génétique.....	88
5.6.1. La taille de la population.....	88
5.6.2. Le nombre de générations.....	88
5.6.3. La probabilité de croisement.....	88
5.6.4. La probabilité de mutation.....	88
5.7 Procédure de estimation des paramètres d'interactions binaires par les algorithmes génétiques .....	89
<b>Nomenclature du chapitre 5.....</b>	<b>91</b>



## *Algorithmes génétiques*

### **5.1 Historique**

Les algorithmes génétiques sont à la base des algorithmes d'optimisation stochastiques. Les premiers travaux dans ce domaine ont commencé dans les années cinquante, lorsque plusieurs biologistes américains ont simulé des structures biologiques sur ordinateur. Puis *John Holland* (1975), sur la base des travaux réalisés entre 1960 et 1970, développe les principes fondamentaux des algorithmes génétiques dans le cadre de l'optimisation mathématique. La parution en 1989 de l'ouvrage de référence écrit par D.E. Goldberg (1989) qui décrit l'utilisation de ces algorithmes dans le cadre de résolution de problèmes concrets a permis de mieux faire connaître ces derniers dans la communauté scientifique et a marqué le début d'un nouvel intérêt pour cette technique d'optimisation, qui reste néanmoins très récente.

Ils s'attachent à simuler le processus de sélection naturelle dans un environnement hostile lié au problème à résoudre, en s'inspirant des théories de l'évolution proposées par Charles Darwin (1859) :

1. Dans chaque environnement, seules les espèces les mieux adaptées perdurent au cours du temps, les autres étant condamnées à disparaître.
2. Au sein de chaque espèce, le renouvellement des populations est essentiellement dû aux meilleurs individus de l'espèce.

La génétique s'intéresse à chaque individu par son code génétique, composé d'un ensemble de données, les chromosomes, eux-mêmes constitués de gènes dont l'association caractérise parfaitement l'individu. Chaque individu se voit ainsi doté de telle ou telle capacité lui permettant d'évoluer dans son environnement naturel.

Les opérateurs génétiques fonctionnent au niveau génotypique tandis que le mécanisme de sélection opère au niveau phénotypique (le phénotype d'un individu est l'ensemble des traits caractéristiques d'un individu, alors que le génotype est le codage de ces traits en gènes) [47].

### **5.2 Définition :**

Un algorithme génétique est une technique stochastique d'optimisation s'inspirant des mécanismes de sélection naturelle. C'est une procédure itérative qui simule l'évolution d'une population à travers plusieurs générations. A chaque génération, les individus de la population sont évalués et les meilleurs sont sélectionnés pour constituer la prochaine génération. Ainsi les individus sélectionnés sont soumis à un croisement et à une mutation avec l'espoir que la

génération suivante sera meilleure que la précédente. A la fin des générations, le meilleur individu de la population est retenu et représente la solution au problème posé [48].

### 5.3 Organisation des algorithmes génétiques

Les algorithmes génétiques manipulent en général un codage des paramètres. La première étape dans la mise en œuvre d'un algorithme génétique consiste à définir et à coder convenablement le problème. A chaque paramètre (ou variable)  $X_k$

Du problème à optimiser, correspond un gène. Le gène est défini par une séquence de symboles (nombres binaires, nombres entiers, alphabet, etc.) de longueur  $n_b$ , l'équivalent de l'ADN génétique. Un ensemble de gènes (les variables du problème) forme un *chromosome* (figure 5.1). Si le problème à résoudre comporte une seul variable, alors le chromosome comportant un seul gène [49]

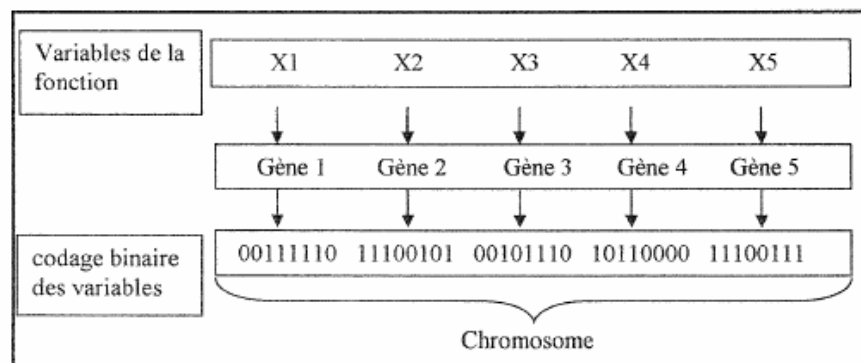


Figure (5.1) : structure d'un chromosome

La *population* est un ensemble de plusieurs chromosomes simulant différentes solutions potentielles au problème d'optimisation.

### 5.4 Fonctionnement d'un algorithme génétique

La structure générale de fonctionnement d'un algorithme génétique décrite par *Mélanie* en 1996[50] est la suivante :

- 1- génération aléatoire d'une population de chromosomes.
- 2- Evaluation de la fonction objective (fitness) de chaque chromosome.
- 3- Création d'une nouvelle population en répétant les étapes suivantes jusqu'à ce que la nouvelle population soit complète :
  - a) sélection de deux chromosomes parents en fonction de leur fitness.

- b) Avec une probabilité de croisement, croiser les deux parents pour former deux nouveaux chromosomes (enfants). Si les deux parents ne sont pas croiser, les enfants sont une réplique exacte des parents
  - c) Avec une probabilité de mutation, muter les nouveaux enfants.
  - d) Placer les deux nouveaux enfants dans la population.
- 4- utilisation de la nouvelle population pour la prochaine exécution de l'algorithme.
  - 5- Si la condition d'arrêt est satisfaite, alors arrêter la recherche et retenir la meilleure solution. Dans le cas contraire, continuer à l'étape 6.
  - 6- Retourner à l'étape 2.

Chaque itération de cette procédure est appelée **génération**. L'ensemble de toutes les générations est appelé **lancement**. A la fin d'un lancement il y a souvent dans la population finale un ou plusieurs chromosomes hautement adaptés à la fonction. La procédure décrite ci-dessus est la base de la plupart des applications des algorithmes génétiques.

### 5.5 Opérateurs génétiques :

Les opérateurs génétiques permettent de manipuler la population, ils ne travaillent pas seulement sur un individu, mais sur l'ensemble de la population. Les opérateurs génétiques jouent un rôle important dans la réussite d'un AG. Les principaux sont l'opérateur de sélection, l'opérateur de croisement et l'opérateur de mutation.

Chacun de ces opérateurs agit selon certains critères qui leur sont propres. Ces opérateurs effectuent un processus qui modifie la nature de l'individu, ce changement a pour but de trouver une meilleure combinaison des individus et ainsi trouver une solution optimale [51].

#### 5.5.1 Génération de la population initiale :

Un des avantages des algorithmes génétiques sur les autres méthodes d'optimisation est qu'ils manipulent simultanément un ensemble de solutions et non une solution unique

Ils commencent avec plusieurs solutions représentées par les chromosomes. Ces chromosomes dont le nombre est constant (fixé par l'opérateur) sont généralement générés de façon aléatoire. Chaque chromosome est considéré être une solution potentielle au problème posé. Cette population initiale servira au lancement de l'algorithme génétique et évoluera d'une génération à une autre grâce à des opérations simples qui ne font intervenir que des copies et des échanges de morceaux de chromosomes. Il s'agit de la reproduction qui fait appel aux opérateurs de croisement de mutation et de sélection [52].

### 5.5.2 La sélection :

La procédure de recherche par les algorithmes génétiques est une procédure itérative qui manipule une population initiale de solutions arbitraires pour l'amener vers un état où les individus de la population sont améliorés. L'évolution de la population vers l'optimum est due à des opérations de croisement, de mutation et de sélection, qui sont effectuées à chaque génération. Si la sélection s'opère à partir de la fonction d'adaptation, alors la population tend à s'améliorer. Selon la théorie de Darwin sur l'évolution, ce sont les meilleurs individus (ceux qui sont adaptés à l'environnement) qui survivent et procréent. Les chromosomes qui sont sélectionnés pour former la nouvelle génération sont donc sélectionnés en fonction de leur adaptation (*fitness*). Un individu a d'autant plus de chance d'être sélectionné qu'il présente une performance élevée.

Il semble que deux éléments guident le processus d'évolution dans la recherche génétique (Michalewicz, 1996). Il s'agit de la pression de sélection et de la diversité de la population. La pression de sélection définit en quelque sorte un degré d'adaptation que doit avoir un chromosome pour être sélectionné comme une solution prometteuse. La diversité de la population se mesure par la similitude des gènes des chromosomes. Plus la population comporte des chromosomes qui se ressemblent, moins on explore l'espace de solutions. Ces deux facteurs sont intimement liés : Ainsi, une augmentation de la pression de sélection entraîne la diminution de la diversité génétique de la population et vice versa. En d'autres termes, une forte pression de sélection peut entraîner une convergence prématurée vers la solution. Une pression de sélection faible peut cependant entraîner une recherche inefficace. Il est donc important de trouver le juste équilibre entre ces deux facteurs.

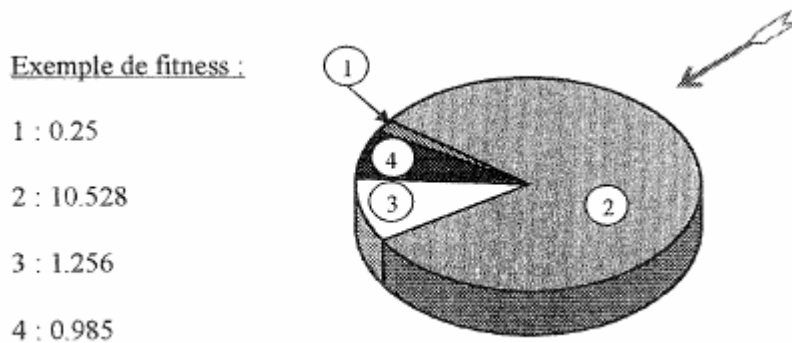
Plusieurs techniques de sélection peuvent être utilisées pour la sélection des meilleurs chromosomes en vue de la reproduction. Citons entre autres la méthode de la 'roue biaisée', la méthode de 'Boltzmann', la méthode 'par tournoi', la méthode de 'classement', la méthode de 'mise à l'échelle', etc. nous décrirons ici trois méthodes de sélection, notamment les méthodes de la roulette, de classement et de tournois.

#### 5.5.2.1 la méthode de roulette :

Les chromosomes qui participent à la reproduction sont sélectionnés en fonction de leur *fitness*. Nous pouvons illustrer cette méthode par une cible divisée en plusieurs secteurs, chacun ayant une largeur proportionnelle au fitness du chromosome qui lui est associé (voir la figure 5.2). Supposons que pour sélectionner un secteur, nous tirons une flèche sur

la cible. Evidemment, les secteurs ayant une plus grande surface auront une chance plus élevée d'être sélectionnés. A la figure 5.2, nous présentons une cible divisée en 4 secteurs de largeurs proportionnelles aux fitness (arbitraires), de la 4 chromosomes donnés.

Nous pouvons voir que le secteur 2 représente à elle seule près de 80% de la cible. Le chromosome qui lui est associé est un *super individu* qui aura plus de chance d'être sélectionné plusieurs fois pour participer à la reproduction. Il s'ensuit alors que les individus dans les générations futures seront essentiellement constitués de ses descendants. En quelques générations, le super individu peut provoquer l'élimination complète de ses congénères. On obtient alors une population homogène contenant un seul type d'individu, conduisant à une convergence prématurée vers un optimum, probablement local [53].



**Figure (5.2) :** cible divisée en secteurs proportionnels au fitness

La méthode de sélection de la roulette peut être simulée par l'algorithme suivant :

- 1- calculer la somme (SOM) des fitness de tous les chromosomes
- 2- Générer un nombre aléatoire ( $\alpha$ ) dans l'intervalle (0,SOM)
- 3- Parcourir la population en faisant la sommation des fitness des chromosomes. Dès que la somme (SOM) devient supérieure à ( $\alpha$ ), arrêter et sélectionner le chromosome se trouvant à cet emplacement.

### 5.5.2.2 la méthode du classement par range:

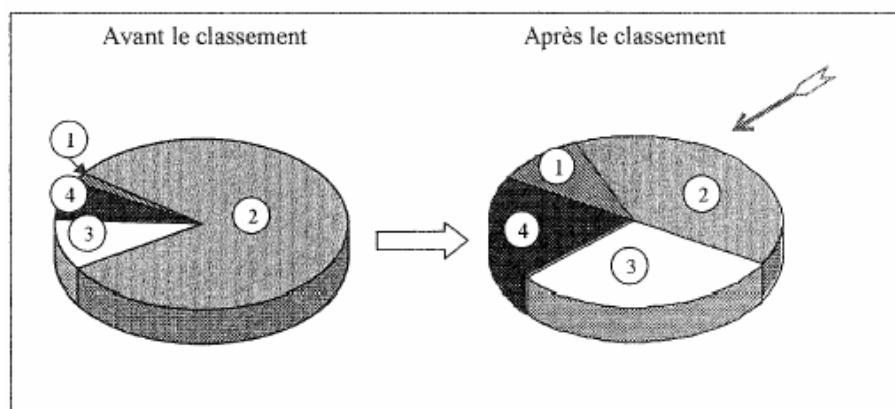
C'est une méthode qui permet de corriger la méthode précédente, en empêchant les individus 'forts' d'éliminer les plus 'faibles'. Elle modifie les fitness originaux afin de réduire ou d'amplifier artificiellement les écarts individus. La méthode de classement procède d'abord à un classement des chromosomes en fonction de leurs fitness. Ensuite

chaque chromosome reçoit la valeur 1, le suivant reçoit la valeur 2 et ainsi de suite jusqu'au meilleur qui reçoit la valeur de fitness de classement égale au nombre de chromosomes dans la population. En utilisant l'exemple des fitness de la méthode précédente (figure 5.2), nous présentons la procédure d'attribution des fitness dans la méthode de classement (figure 5.3).

Fitness originaux	Rang	Fitness attribués
Chromosome 1 : 0.25	1	Chromosome 1 : 1.0
Chromosome 2 : 10.528	4	Chromosome 2 : 4.0
Chromosome 3 : 1.256	3	Chromosome 3 : 3.0
Chromosome 4 : 0.985	2	Chromosome 4 : 2.0

**Figure (5.3) :** Attribution des fitness de classement

La sélection n'opère plus sur le fitness réel du chromosome, mais sur le fitness de classement. A la figure 5.4, nous pouvons voir comment la situation change en procédant par la méthode du classement. Après le classement, un plus grand nombre de chromosomes a la chance d'être sélectionnés. Cette méthode permet d'éviter les effets des super individus, mais en contrepartie, elle peut contribuer à ralentir la convergence, parce que le meilleur chromosome ne diffère pas beaucoup des autres.



**Figure (5.4) :** cible divisée en secteurs proportionnels aux fitness de classement

### 5.5.2.3 sélections par tournois :

Cette technique consiste à partir de  $n$  individus de choisir le meilleur individu qui pourra participer à un tournoi, on organise autant de tournois qu'il y a d'individus à sélectionner. Le nombre  $n$  permet de donner plus ou moins de chance aux individus moins forts. Avec un nombre élevé de participation, un individu faible est presque sur de prendre lors tournoi [54].

### 5.5.3 Le croisement :

Le croisement est motivé par l'espoir que la nouvelle population sera meilleure que l'ancienne. C'est une opération qui permet d'exploiter les meilleurs chromosomes de l'espace de solution. Le croisement est défini par la probabilité de croisement ( $P_c$ ) dont la valeur est généralement fixée par l'opérateur. La procédure du croisement est effectuée de la façon suivante : deux chromosomes parents sont sélectionnés de façon arbitraire et un mécanisme de tirage au sort est ensuite employé. Si un nombre aléatoire (entre 0 et 1) généré par l'algorithme est inférieur ou égal à ( $P_c$ ), les deux chromosomes parents doivent subir un croisement. Une position arbitraire ( $k_c$ ) est déterminée le long de la chaîne de caractères  $(1, \lambda - 1)$  de ces chromosomes et deux nouveaux chromosomes enfants sont alors créés en échangeant tous les caractères compris entre la position 1 et ( $k_c$ ) des chromosomes parents. Si le nombre aléatoire généré par l'algorithme est supérieur à ( $P_c$ ), alors aucun croisement n'est admis pour ce couple de chromosomes parents.

Les nouveaux enfants reproduits sont une copie exacte des parents.

Si la probabilité de croisement est fixée à  $P_c = 1$  (soit 100%), alors tous les enfants sont reproduits par croisement. Si elle est fixée à  $P_c = 0$  (soit 0%), aucun chromosome enfant n'est issu d'un croisement de deux parents.

La première étape du croisement est de déterminer un point de coupure, à partir du point, on sépare les gènes des chromosomes pour les échanger avec l'autre chromosome, on obtiendra deux nouveaux chromosomes. La figure (5.5) donne le résultat de croisement entre deux chromosome parents (A,B) donnant naissance à deux enfants (A' et B').

Chaque nouveau chromosome (enfant) ainsi crée combine les caractéristiques de deux chromosomes parents [53].

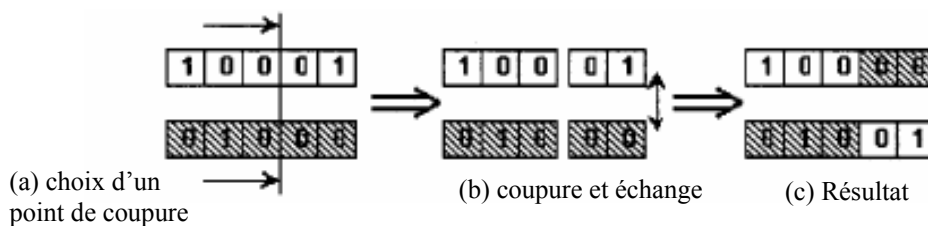


Figure (5.5) : principe du croisement de deux chromosomes

Le croisement permet donc d'exploiter les ressources existantes tandis que la mutation permet de chercher de nouvelles variétés.

Il existe plusieurs méthodes de croisement :

### 5.5.3.1 Croisement à un point :

A partir d'un point de coupure, choisi au hasard, sur deux génotypes, on échange les parties situées après le point de coupure choisi pour permettre de créer de nouveaux génotypes. La figure (5-6) illustre le cheminement du croisement à un point de coupure.

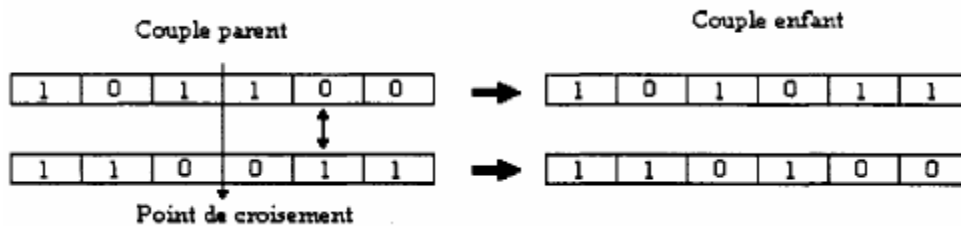


Figure (5.6) : croisement à un point.

### 5.5.3.2 Croisement à deux points :

Selon le hasard, on choisit deux points de croisement et on échange les parties entre les deux-points. La figure (5-7) illustre le cheminement du croisement à deux points de coupure.

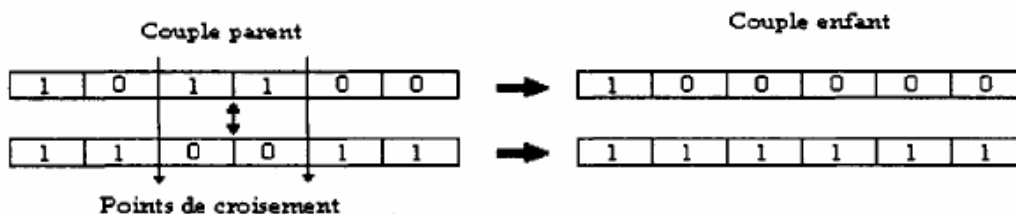


Figure (5.7) : croisement à deux points.

### 5.5.3.3 Croisement à k points :

Cette méthode de croisement consiste en une génération à k points de coupure de la méthode de croisement à deux-points. La figure (5-8) illustre le cheminement du croisement à k points de coupure, dans cet exemple k=4 [51].

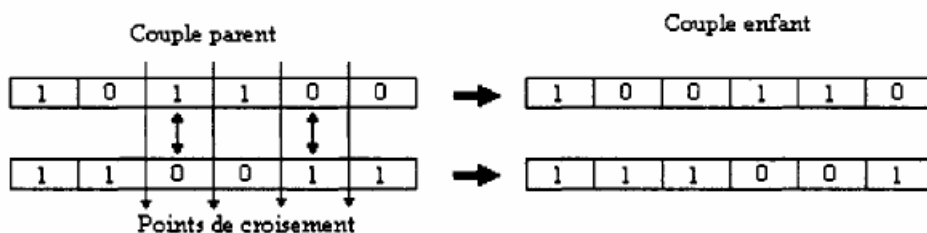


Figure (5.8) : croisement à k points.



### 5.5.3.4 Croisement uniforme

Le croisement uniforme peut être vu comme un croisement multipoint avec un nombre de points de coupure qui n'est pas connu a priori. On utilise un masque binaire de la même longueur que les génotypes qui est généré aléatoirement pour chaque couple. On applique un masque sur les deux individus, ce masque doit être de même taille que le génotype. Par la suite, on applique les opérations de base, on échange des parties du génotype. Un « 0 » à la  $n$ ème position du masque laisse inchangé les symboles à la  $n$ ème position des deux génotypes, un « 1 » déclenche un échange des symboles correspondants. Le masque est généré aléatoirement. La figure (5-9) illustre le cheminement du croisement uniforme.

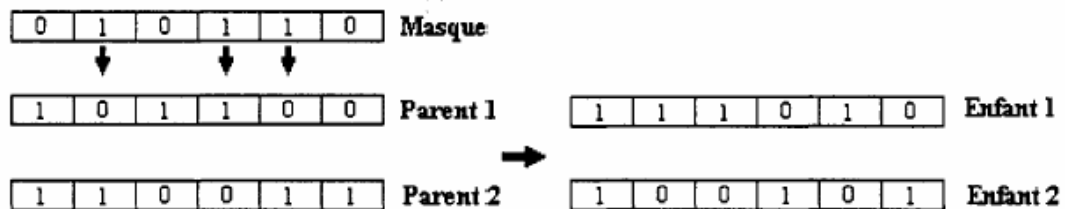


Figure (5.9) : Croisement uniforme

### 5.5.4 La mutation :

La mutation est une altération occasionnelle et aléatoire d'une position dans la chaîne de caractères des enfants issus de l'étape de croisement. Le paramètre principal de la mutation est la probabilité de mutation ( $P_m$ ) qui est fixée par l'opérateur. Dans cette étape, un tirage au sort est effectué pour chaque chromosome enfant en générant un nombre aléatoire compris entre 1 et 0. si le nombre aléatoire généré est inférieur à ( $P_m$ ), le chromosome subit une mutation. Dans un codage binaire, un ou plusieurs bits sont inversée, ainsi 0 devient 1 et 1 devient 0. Si le nombre aléatoire du tirage au sort est supérieur à ( $P_m$ ), le chromosome ne subit aucune modification.

Une probabilité de mutation  $P_m = 1$  (soit 100%) entraîne une mutation de tous les chromosomes de la population. Si elle vaut 0 (soit 0%), aucun changement n'intervient dans les chromosomes enfants issus de l'étape de croisement. La mutation empêche généralement l'algorithme génétique de tomber dans un optimum local. Cependant elle ne doit pas être utilisée fréquemment sinon la recherche devient complètement aléatoire.

La figure 5.10 illustre la mutation du chromosome enfant ( $A'$ ) issu de l'étape de croisement précédent. La mutation de bit situé à la position  $km = 8$  permet d'obtenir un nouveau chromosome ( $A''$ ) [53].

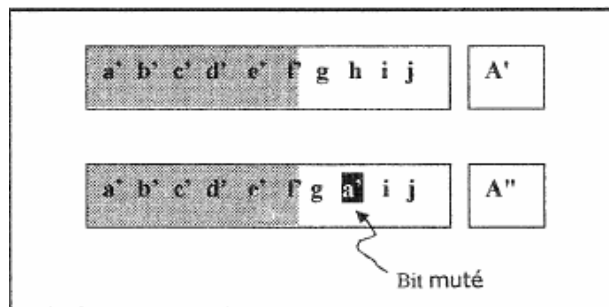


Figure (5.10) : principe de la mutation d'un chromosome

On peut remarquer qu'aucun croisement entre A et B ne pouvait générer le chromosome A''. La mutation a donc permis de créer une nouvelle variété génétique. Elle apparaît comme une sorte d'exploration dans l'espace des solutions.

Il existe diverses méthodes pour la mutation.

#### 5.5.4.1 Mutation aléatoire

Dans le cas du codage binaire, c'est une technique population, si un gène qui doit muter est égal à 1, la valeur du gène est inversée à 0, et vice-versa. La figure (5-11) illustre le fonctionnement de la mutation aléatoire.

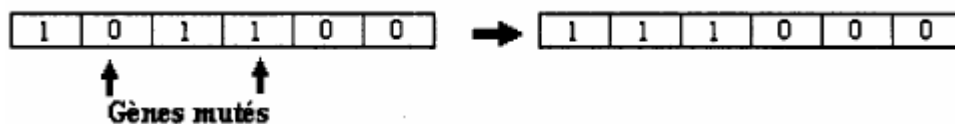


Figure (5.11) : représentation d'une mutation aléatoire

#### 5.5.4.2 Mutation uniforme

La mutation uniforme consiste à appliquer un masque sur un individu à l'aide d'une variable aléatoire de distribution uniforme sur l'espace de recherche. La mutation d'un gène quelconque est effectuée lorsque le gène du masque est égal à 1. La figure (5-12) illustre le fonctionnement de la mutation uniforme.

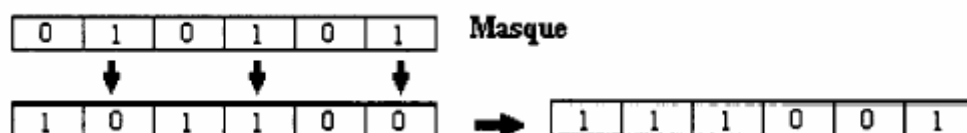


Figure (5.12) : représentation d'une mutation uniforme

### **5.5.5 Remplacement de la population :**

Cette opération consiste à incorporer les nouvelles solutions dans la population, chacune des nouvelles solutions est évaluée. Comme dans le processus de l'évolution, les plus forts sont appelés à survivre et les plus faibles sont appelés à mourir. Les solutions qui ont un plus petit facteur de fitness sont appelées à disparaître pour introduire les nouvelles solutions qui sont généralement meilleures [55].

### **5.5.6 L'élitisme :**

L'élitisme est une procédure utilisée par les algorithmes génétiques pour préserver le meilleur chromosome dans chaque génération, contre une éventuelle altération de ses gènes, causée par le croisement ou la mutation. Il consiste donc à copier directement les gènes du meilleur chromosome de chaque génération, dans la génération suivante. Cette procédure peut accroître les performances de l'algorithme génétique puisqu'elle évite la perte du meilleur chromosome [53].

## **5.6 Les paramètres d'un AG :**

Les opérations d'un AG sont guidées par un certain nombre de paramètres fixés à l'avance. La valeur de ces paramètres a une grande influence sur la réussite ou non d'un AG. Les principaux sont [56,57] :

### **5.6.1 La taille de la population**

Si la taille est très élevée, le temps de calcul peut s'avérer très important, par contre s'il est trop petit, l'algorithme peut converger rapidement vers une mauvaise solution.

### **5.6.2 Le nombre de générations**

Le nombre de génération est un paramètre qui permet d'éviter de s'enliser dans une convergence partielle et permet d'arrêter l'AG lorsque le nombre maximal est atteint. Il est préférable qu'il soit assez grand afin de mieux visualiser la convergence de la solution.

### **5.6.3 La probabilité de croisement :**

La probabilité dépend généralement de la fonction de performance. Plus elle est élevée, plus la population subira des changements importants. En général, cette probabilité est comprise entre 0.5 et 0.9.

### **5.6.4 La probabilité de mutation :**

Cette probabilité est généralement faible puisqu'un taux élevé risquerait de conduire l'AG vers une solution non optimale.

### **5.7 Procédure de estimation des paramètres d'interactions binaires par les algorithmes génétiques :**

L'organigramme qui présenté par la figure (5.13), montre les principales étapes d'un algorithme génétique décrite par C. R. Houck [58]. Dans ce travail on a développé cet algorithme génétique pour l'évaluation des paramètres d'interactions de notre système ternaire

La procédure est commencée par une population initiale de taille fixe en encodant dans une structure d'un chromosome. Des paramètres d'interaction dans la population initiale sont produits aléatoirement. Une méthode de sélection basée sur la méthode de classement par range employé pour le choix de population. Cette méthode choisit de population pour la prochaine génération, on évalue chaque membre de la population pour déterminer sa performance au sien de la population cette évaluation basée sur la forme physique de fonction objective. Les restes populations sont aléatoirement produits.

La taille de la population est toujours la même dans chaque génération. Dans chaque génération, des nouvelles populations sont produites à partir des individus sélectionnés de la génération précédente en utilisant les opérateurs génétiques : croisement (arithmétique, heuristique et simple) et mutation (frontière, multi-non-uniforme, non-uniforme et uniforme).

Les différentes relations pour la fonction de sélection et les opérateurs génétiques sont donnés dans *l'annexe C*.

L'algorithme s'arrête quand le meilleur individu d'une génération a dépassé un certain stade ou alors quand un certain nombre d'individus qui sont identiques à la solution locale optimale [59].

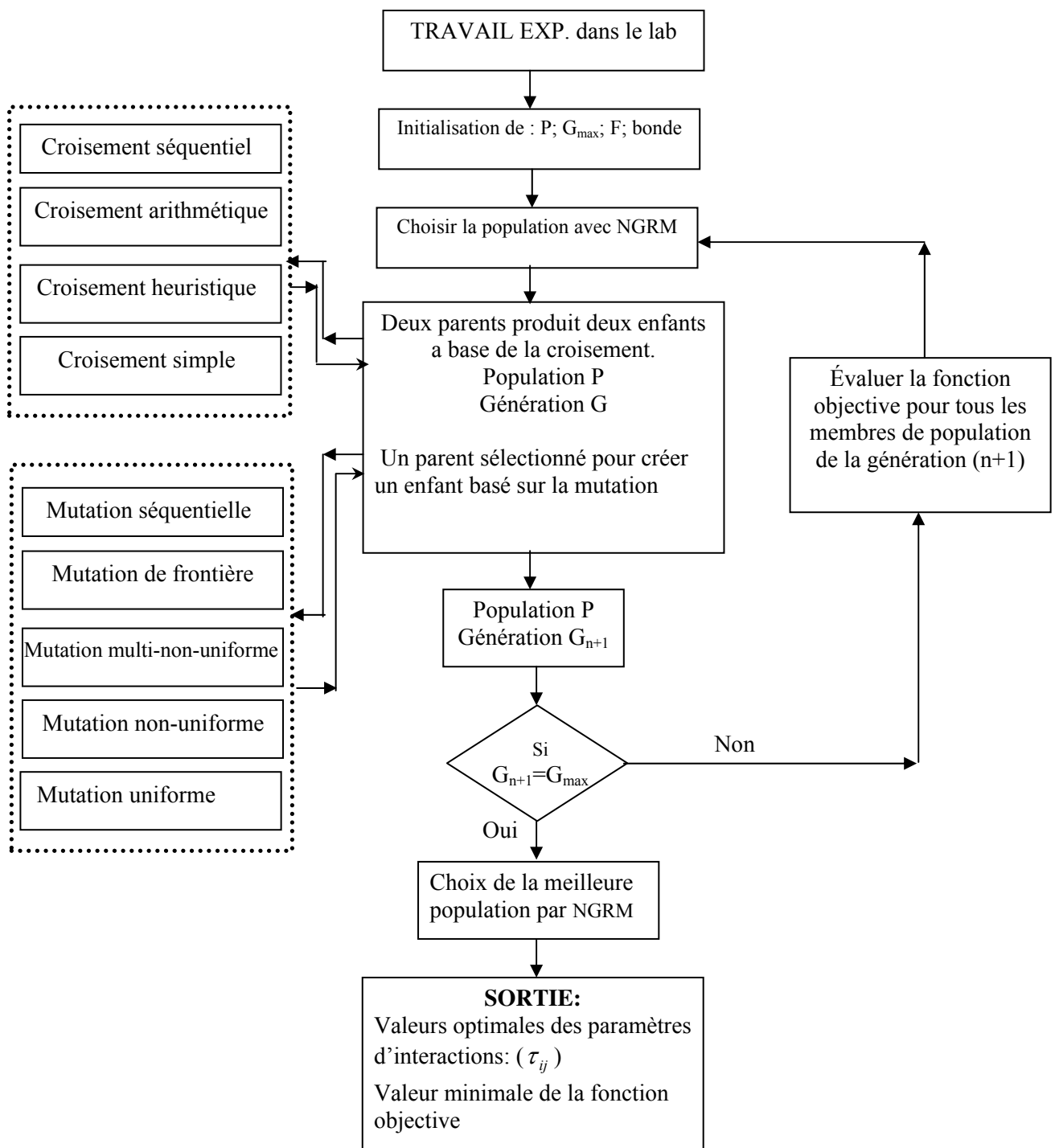


Figure (5.13) : fonctionnement d'un Algorithme génétique

## Nomenclature de chapitre 5

---

A,B	chromosome parents
A',B'	chromosome enfants
F	Fonction objective
G	Génération
Gmax	La génération maximale
P	La taille de population
Pc	Probabilité de croisement
Pm	Probabilité de mutation
Ps	Probabilité de sélection

## ***CHAPITRE 6***

-----

### ***Résultats et interprétations***

6.1. Introduction.....	92
<b>6.2. Résultats expérimentaux.....</b>	<b>92</b>
6.2.1. Pureté des produits chimiques utilisés.....	92
6.2.2. Paramètres suivi l'extraction liquide-liquide.....	92
6.2.2.1. Courbe d'étalonnage.....	92
6.2.2.2. Courbes de miscibilité, droites d'équilibres et point critique.....	93
6.2.2.3. Courbe de distribution.....	96
6.2.2.4. Courbe de sélectivité.....	96
6.2.2.5. Facteur de séparation et la sélectivité .....	97
6.2.2. Fiabilité de données expérimentales.....	98
<b>6.3. Résultats théoriques.....</b>	<b>100</b>
6.3.1. Prédiction de l'équilibre liq-liq par un modèle de transfert de matière.....	100
6.3.1.1. Les données d'une simulation.....	100
6.3.1.2. Calcul des paramètres d'interactions du système .....	101
6.3.1.2.1. Application de l'algorithme génétique.....	101
A- L'effet de la taille de l'espace de recherche.....	101
B- L'effet de la taille de population.....	104
C- Nombre maximum des générations.....	105
D- L'effet de la méthode de sélection .....	106
E- L'effet de probabilité de croisement et mutation.....	106
6.3.1.2.2. Paramètres a suivi.....	107
6.3.1.2.3 Validation de modèle.....	116
6.3.2 Prédiction de l'équilibre liquide-liquide par des modèles semi prédictive (thermodynamiques).....	118
6.3.2.1. Calcul des paramètres d'interactions du système.....	118
6.3.2.1.1. Application de l'algorithme génétique.....	118
A- L'effet de la taille de l'espace de recherche.....	118
B- L'effet de la taille de population.....	119
C- Nombre maximum des générations.....	120
D- L'effet de méthode de sélection .....	121
E- L'effet de probabilité de croisement et mutation .....	122
6.3.2.1.2. Paramètres a suivi.....	122
6.3.2.2.3 Validation de modèle.....	126
<b>Nomenclature du chapitre 6.....</b>	<b>128</b>



### ***Chapitre 6 : Résultats et interprétations***

#### **6.1 Introduction**

Dans ce chapitre nous présentons tous les résultats obtenus, ainsi que leurs discussions. Cette partie est articulée sur deux axes principales : le premier montre les résultats issus des mesures expérimentales tandis que le deuxième donne ceux obtenus à partir de la modélisation, dans ce dernier nous nous sommes efforcés de faire une sélection permettant de mettre en exergue l'originalité de notre modèle, et tout spécialement le couplage entre l'équilibre liquide-liquide et le transfert de matière.

#### **6.2 Résultats expérimentaux**

Les différents résultats de mesures réalisées seront exposés dans cette partie. Cela concerne l'extraction de toluène dans n-heptane avec l'aniline à une température et pression constantes. La méthode expérimentale utilisée a déjà été décrite au chapitre 3, et les conditions analytiques ont également été explicitées. Une comparaison avec les données de la modélisation, littérature et aussi à l'aide de quelques simulateurs (*ASPEN PLUS*, *CHEMCAD* et *HYSYS*) est effectuée lorsque cela est possible.

##### **6.2.1 Pureté des produits chimiques utilisés**

n-Heptane, toluène et l'aniline sont fournis par *FLUKA* avec une pureté garantie supérieure à 98.95 % Vol. Le HCl est fourni par *Air liquide*. L'eau utilisée est de l'eau distillée.

##### **6.2.2 Paramètres suivi l'extraction liquide-liquide:**

**6.2.2.1 courbe d'étalonnage :** la figure (6.1) représentée la courbe d'étalonnage, cette courbe est obtenue à partir des compositions bien déterminées (n-heptane+toluène), la figure montre aussi la pureté des produits utilisés dans ce travail.

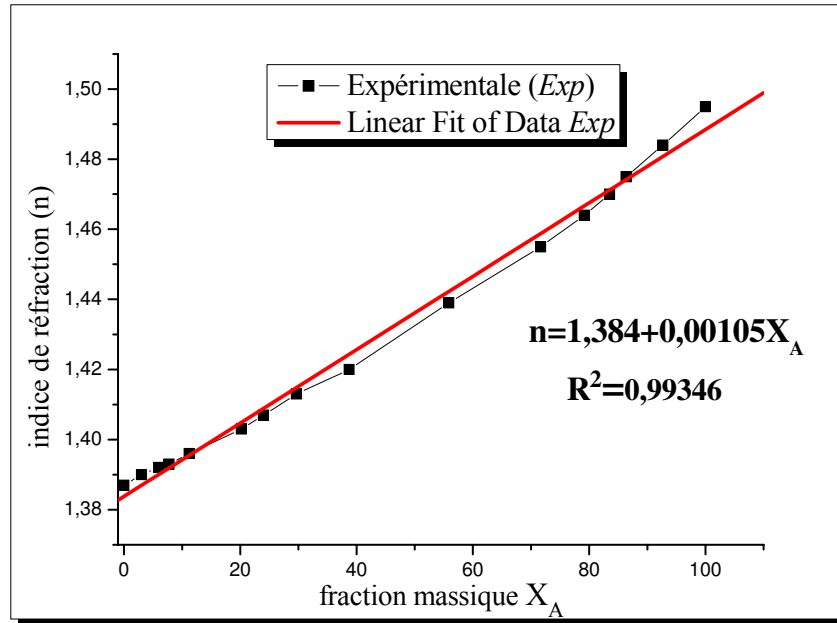


Figure (6.1) : courbe d'étalonnage de binaire n-heptane+toluène obtenu à 20°C.

### 6.2.2.2 courbes de miscibilité, droites d'équilibres et point critique :

Les résultats expérimentaux (fraction molaire) de la courbe de miscibilité et les droites d'équilibres sont montrés dans les tableaux ci-dessous, le point critique et décrit dans le précédemment dans le chapitre 3.

x1	x2	x3
0.07	0	0.93
0.074	0.062	0.863
0.087	0.1085	0.804
0.135	0.15	0.715
0.17	0.182	0.648
0.219	0.205	0.576
0.532	0.229	0.239
0.612	0.205	0.183
0.682	0.162	0.156
0.75	0.10	0.141
0.803	0.062	0.133
0.86	0	0.14
Point critique		
0.48	0.21	0.31

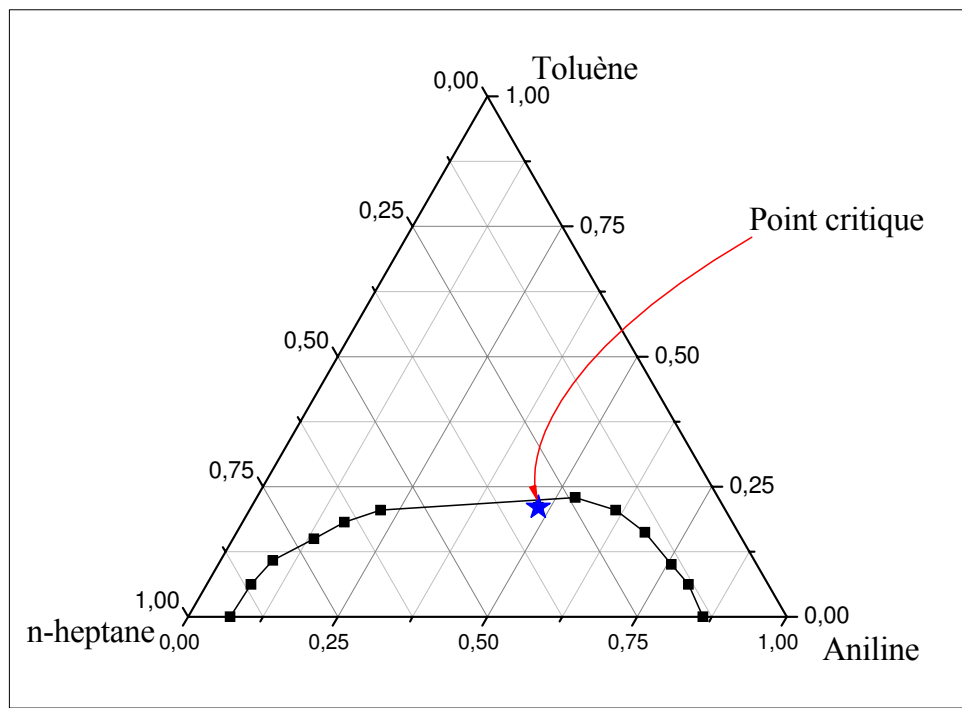
Tableau (6.1): résultats de la miscibilité et point critique du système ternaire n-heptane(1)+toluène(2)+ aniline(3) à 20°C.

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

Phase I (phase extrait riche en Aniline)			Phase II (phase raffinat riche en n-heptane)		
$x_1^{Exp}$	$x_2^{Exp}$	$x_3^{Exp}$	$x_1^{Exp}$	$x_2^{Exp}$	$x_3^{Exp}$
0.0377	0.0106	0.9517	0.8245	0.1108	0.0647
0.0404	0.0335	0.9261	0.7865	0.1393	0.0742
0.0735	0.0773	0.8492	0.7313	0.1746	0.0941
0.1098	0.1247	0.7655	0.6900	0.1850	0.1250
0.1915	0.2049	0.6036	0.6127	0.1990	0.1883
0.2027	0.1979	0.5994	0.5500	0.2213	0.2287

**Tableau (6.2):** Equilibre liquide-liquide du système ternaire n-heptane(1)+ toluène(2)+ aniline(3) à 20°C (fraction molaire)

En traçant tous ces résultats mesurés expérimentalement dans les figures suivantes:



**Figure (6.2) :** courbe de miscibilité du système n-heptane+toluène+aniline et le point critique

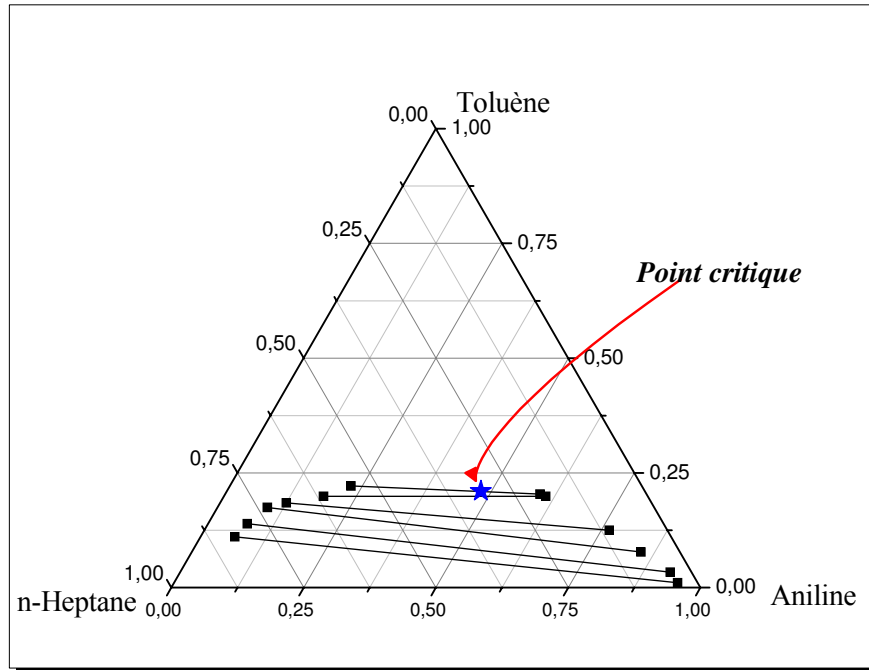


Figure (6.3) : les droites d'équilibres (Tie line) de système n-heptane+toluène+aniline à 20°C

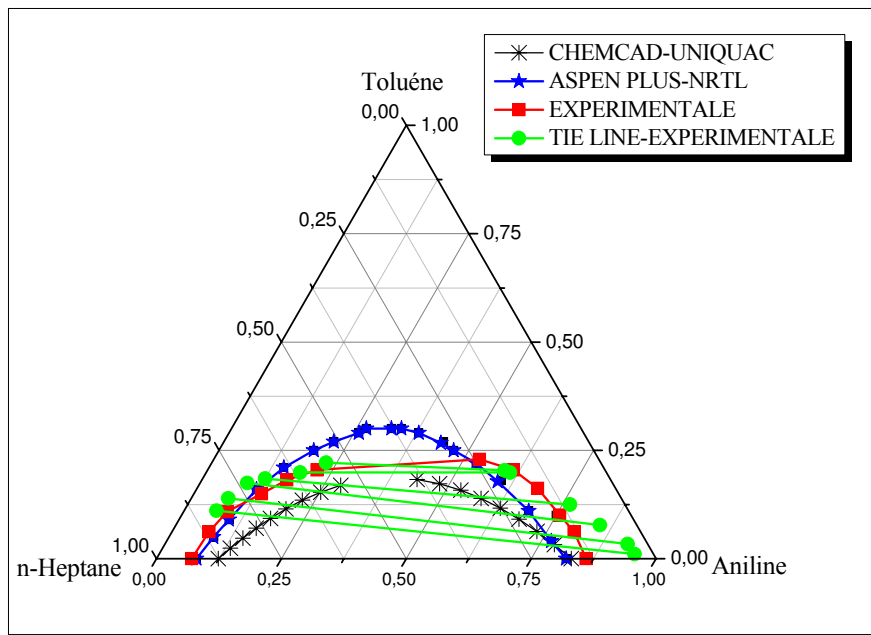
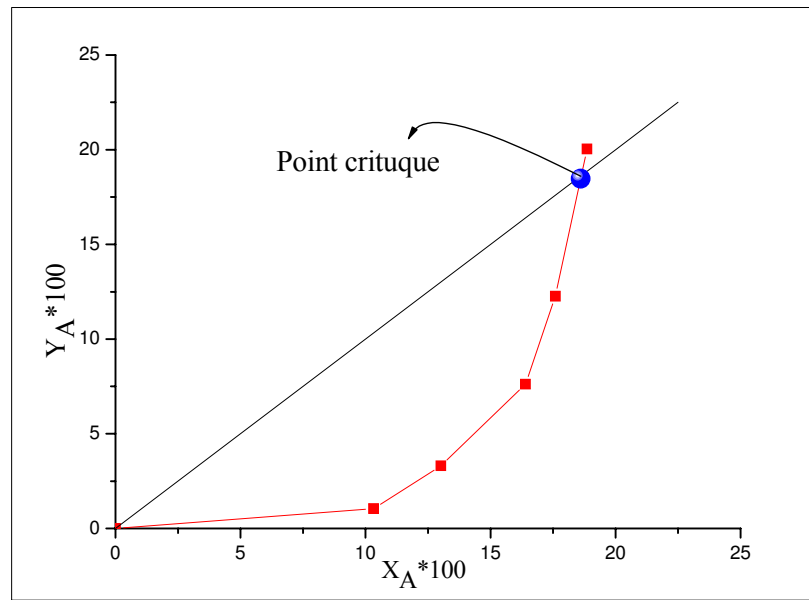


Figure (6.4) : Comparaison de la courbe de miscibilité du système ternaire n-heptane+toluène+aniline à 20°C

D'après la comparaison de différentes figures on peut dire que les résultats expérimentaux obtenus sont très acceptables à cause que ces résultats presque trouvent dans même zone d'extraction soit pour la courbe de miscibilité qui obtenue par l'ASPEN PLUS ou les autres courbes et le point critique.

### 6.2.2.3 Courbe de distribution :

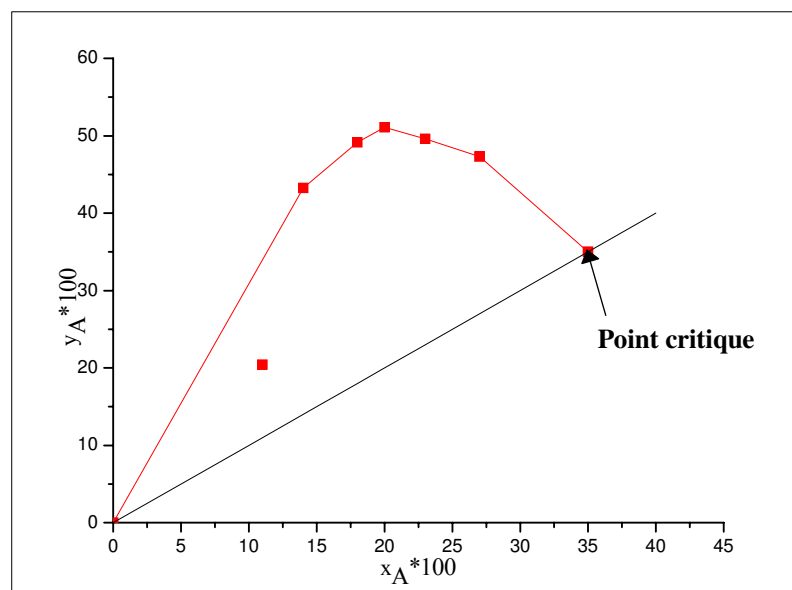
La figure (6.5) représente la courbe de distribution obtenue en traçant en coordonnées rectangulaires pour les deux phases (extrait et raffinat), les variations des compositions du soluté dans la phase riche en solvant, en fonction des compositions en soluté dans la phase pauvre en solvant. C'est une courbe qui traduit l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat.



**Figure (6.5):** Isotherme de distribution pour le système n-heptane(1)+toluène(2)+aniline(3) à 20°C

### 6.2.2.4 Courbe de sélectivité

La figure (6.6) représente la courbe de sélectivité tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation des compositions en soluté dans l'extrait par rapport à la composition en soluté dans le raffinat après élimination du solvant.



**Figure (6.6):** Isotherme de sélectivité pour le système n-heptane(1)+toluène(2)+aniline(3)

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

### 6.2.2.5 Facteur de séparation et la sélectivité :

L'efficacité de l'extraction de toluène par l'aniline est donnée par son Facteur de séparation  $\beta$ , qui est un indication de la capacité du solvant de séparer le toluène du n-heptane. Si la valeur de ce facteur est supérieure à 1, cela signifie que l'extraction de toluène par l'aniline est possible, le tableau ci-dessous montre les valeurs du facteur de séparation.

D1	D2	$\beta$	S
0.045	0.214	4.75	4,75
0.051	0.2404	4.71	4,71
0.10	0.4427	4.42	4,42
0.16	0.696	4.35	4,35
0.31	1.0296	3.32	3,32
0.36	0.8942	2.48	2,48

**Tableau (6.3):** coefficient de distribution et facteur de séparation de système n-heptane(1)+toluène(2)+ aniline(3) à 20°C

D'autre part, pour justifier le choix de l'aniline dans notre étude comme un solvant organique on a définie la sélectivité  $S$ , qui est une indication de la capacité du solvant 1 pour séparer une soluté par rapport un autre solvant 2, dans notre travail, nous introduisons une autre étude qui traite le même système mais avec un autre solvant différent (n-heptane +toluène +méthanol)[60], sachant que d'après cette étude le méthanol est le meilleur solvant organique pour la séparation des composées aromatiques des aliphatiques, d'après le tableau ci-dessus qui donné les valeurs de sélectivité et le tableau (6-4) et la figure( 6-7), on peut dire que l'extraction du toluène par l'aniline est plus efficace de celle avec le méthanol.

D1	D2	$\beta$	S
0.1418	0.4331	3.05	3.0543
0.1525	0.4335	2.84	2.8420
0.1774	0.4338	2.44	2.4425
0.1997	0.4328	2.16	2.1673
0.2167	0.4231	1.95	1.9521
0.2850	0.4428	1.55	1.5538
0.40	0.5634	1.40	1.4086

**Tableau (6.4):** coefficient de distribution et facteur de séparation de système n-heptane(1)+ toluène(2)+ méthanol (3) à 20°C

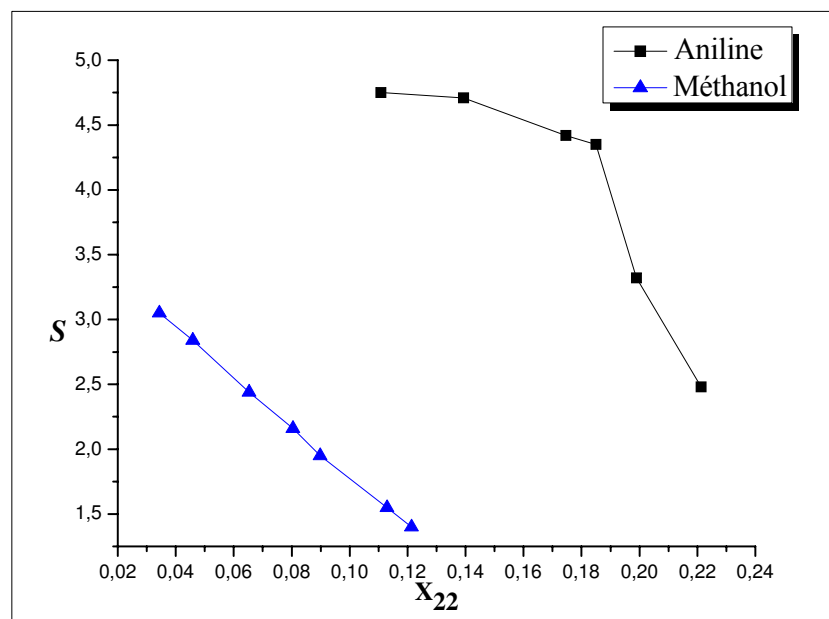


Figure (6.7): sélectivité de système n-heptane(1)+ toluène(2)+ solvant (3) à 20°C

### 6.2.3 Fiabilité de données expérimentales :

La fiabilité des données expérimentales (droites d'équilibres ou tie-line), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi deux corrélations, Othmer-Tobias (eq.6.1) et Hand (eq.6.2). Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes [61, 62,63] :

$$\ln\left(\frac{1-W_{33}}{W_{33}}\right) = a_1 + b_1 \ln\left(\frac{1-W_{11}}{W_{11}}\right) \quad (6.1)$$

$$\ln\left(\frac{W_{23}}{W_{33}}\right) = a_2 + b_2 \ln\left(\frac{W_{21}}{W_{11}}\right) \quad (6.2)$$

Les corrélations sont montrées sur les schémas (6.8) et (6.9). Les coefficients de corrélation et les valeurs du facteur de corrélation ( $R^2$ ) ont été déterminés par la méthode des moindres carrés ou déterminé directement par l'ORIGINE 7.5, et qui sont rapportés dans le tableau (6.5). Un facteur de corrélation ( $R^2$ ) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Corrélation		A	B	$R^2$
Othmer- Tobias	ORIGINE 7	0.30565	2.09131	0.98335
	MATLAB	0.2810	2.0354	0.9691
Hand	ORIGINE 7	2.40981	3.36222	0.98467
	MATLAB	2.3890	3.3360	0.9710

Tableau (6.5): coefficient des corrélations et facteur de régression

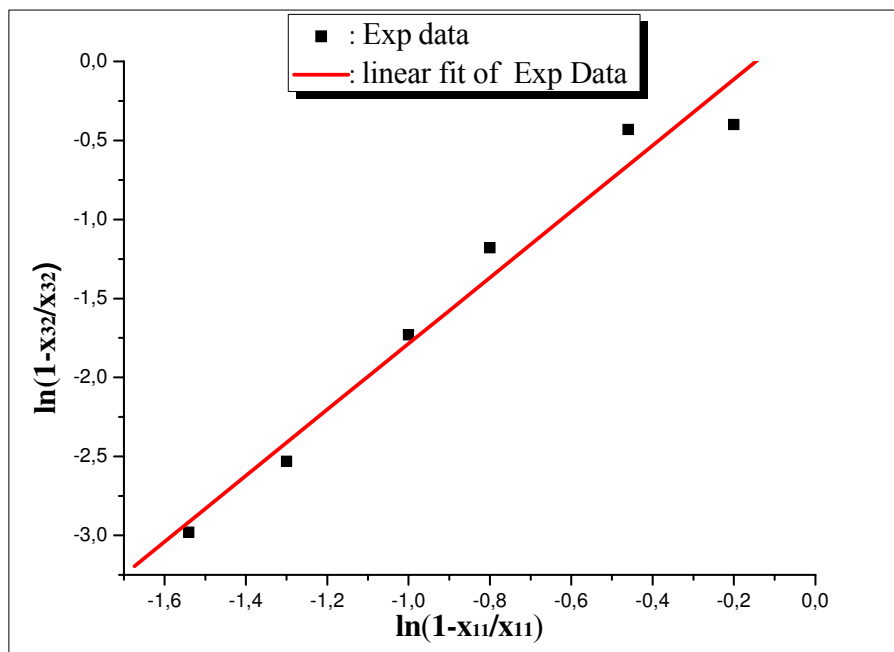


Figure (6.8): corrélation de Othmer-tobie de système n-Heptane(1)+Toluène(2)+Aniline(3)

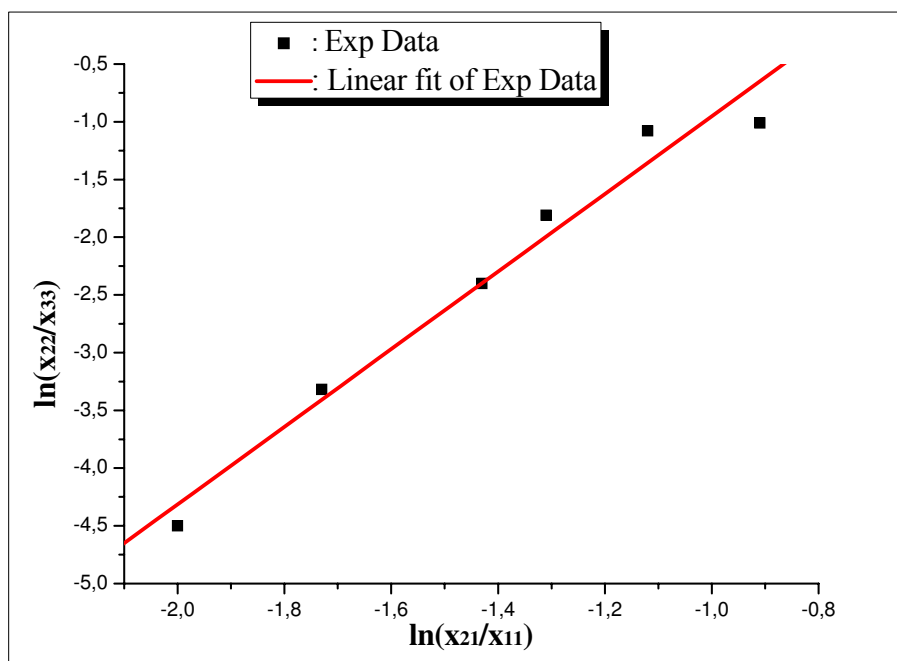


Figure (6.9): corrélation de *Hand* de système n-Heptane(1)+Toluène(2)+Aniline(3) à 20°C



### 6.3 Résultats théoriques

Dans cette deuxième partie, nous nous présentons les différents résultats qui sont obtenus à l'aide de : deux modèles (voir le chapitre 4) de transfert de matière (étude de l'effet de transfert de matière sur l'équilibre liquide-liquide) et deux modèles thermodynamiques, qui sont couplés avec la méthode de Newton Raphson et l'algorithme génétique pour déterminer les paramètres d'interaction de ce système ternaire, puis nous donnons une comparaison simple avec celle résultats expérimentaux. Pour valider les différents modèles et l'efficacité de l'algorithme génétique utilisé on appliqué ces deux derniers à d'autres systèmes ternaires qui sont décrits dans la littérature.

#### 6.3.1 Prédiction de l'équilibre liq-liq par un modèle de transfert de matière

##### 6.3.1.1 Les données d'une simulation

Avant toute simulation, il convient à l'utilisateur de fournir les données nécessaires et suffisantes. On peut distinguer quatre catégories de données :

- 1) les paramètres numériques et de discrétisation :
  - le nombre de constituants ( $N_C$ ) ;
  - le choix de la méthode de résolution pour le calcul des flux diffusionnels (solution « exacte » ou directe).
- 2) les conditions opératoires :
  - la température ( $T$ , K) et la pression ( $P$ , Atm);
- 3) les fractions molaires :

Les fractions molaires dans les phases  $x_i$  et  $y_i$  sont initialisées en prenant les valeurs des fractions issues de la résolution d'un modèle représentant notre système par une séquence d'un même conditions opératoires d'équilibre, qui est implanté dans le simulateur ASPEN PLUS. Les fractions molaires à l'interface sont déduites de la façon suivante [64] :

$$x_{i,j,k}^I = \frac{x_{i,j,k} + 0.001}{\sum_{i=1}^{N_C} (x_{i,j,k} + 0.001)} \quad (4.3)$$

- 4) le calcul de paramètre  $b$  (voir l'équation 4.43) : on prend  $b=1/10$  comme une valeur constante pour évalué l'épaisseur de film.

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

### 6.3.1.2 Calcul des paramètres d'interactions du système (n-Heptane+Toluène+Aniline)

Ces paramètres sont calculés à partir de la minimisation de la fonction objective décrite dans le chapitre 2. Les résultats expérimentaux qui sont obtenus, ont été utilisés (tableau 6-2) pour calculer ces paramètres d'interaction par l'application de GA (voire chapitre 5)

#### 6.3.1.2.1 Application de AG

L'application de GA sur l'équilibre liq-liq de notre système nous a permis de déterminer les paramètres d'interaction binaire. Dans la section suivante on étudie l'effet de : la gamme des paramètres d'interactions, la taille de la population, la génération, la méthode de sélection ainsi leur probabilité, la probabilité de croisement et mutation sur ces paramètres et RMSD (**Root Mean Square Deviation**).

#### A / L'effet de la taille de l'espace de recherche (la gamme)

Après la minimisation de la fonction objective à l'aide de GA pour chaque gamme (intervalle), l'effet de la taille de l'espace de recherche sur les paramètres d'interactions et la valeur de RMSD est indiquée dans les tableaux (6.6) à (6.11). Les valeurs de RMSD la plus basses des ces évaluation donnent les paramètres d'interaction optimales au bord cet intervalle. Dans ce travail nous avons choisi ces intervalles comme limites inférieures et supérieures pour notre évaluation car la valeur de RMSD est plus base dans ces intervalles.

Bonde		Paramètres d'interactions $A_{ij}$ (cal/mole)						RMSD
Min	Max	A12	A21	A13	A31	A23	A32	
-200	+200	175.5874	133.6262	196.1064	181.8153	-147.0443	-196.3495	<b>0.0288</b>
-500	+500	-416.5	394.5	-490.4	-384.2	480.9	494.1	<b>0.0216</b>
-1000	+1000	476.4217	741.6185	477.0528	430.7910	-897.2684	-572.0797	<b>0.0092</b>
-1000	+1500	1277	648.5	1180.3	1180.9	804.7	544.8	<b>0.0091</b>
-1000	+2000	1643.3	468.3	1200.2	1659.2	150.3	643.3	<b>0.0096</b>
-1500	+2500	-132.2	1114.7	13.6	107.5	-835.4	-1367.6	<b>0.066</b>
-2000	+3000	92.6	1436.3	273.4	3479	-1218	-5838	<b>0.073</b>
-2500	+3500	-644.3	803.6	226.1	616.1	-1735.5	2973.1	<b>0.0189</b>

**Tableau (6.6):** effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD (la méthode exacte et NRTL)

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

Bonde		Paramètres d'interactions $A_{ij}$ (cal/mole)						RMSD
Min	Max	A12	A21	A13	A31	A23	A32	
-200	+200	146.9131	128.1154	137.6994	96.1285	-38.2340	-168.2894	<b>0.0110</b>
-500	+500	248.9	355.91	208.4	-193.18	91.25	-439.25	<b>0.078</b>
-1000	+1000	856.3	946.9	409.7	-44.3	15.8	334.8	<b>0.039</b>
-1000	+1500	1083.2	1453.2	27.0	1085.7	342.1	924.4	<b>0.0084</b>
-1000	+2000	1783.6	1975	1375.5	425.6	803	970	<b>0.005</b>
-1500	+2500	931	-568.7	1110.9	1692.1	226.8	909	<b>0.030</b>
-2000	+3000	508.3	637.2	1284.1	-125.6	-658.7	1102.7	<b>0.067</b>
-2500	+3500	2191	403.3	1167.4	-911.6	-1035	-2095.9	<b>0.0072</b>

**Tableau (6.7):** effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD (la méthode exacte et UNIQUAC).

Bonde		Paramètres d'interactions $A_{ij}$ (cal/mole)						RMSD
Min	Max	A12	A21	A13	A31	A23	A32	
-200	+200	132.19	51.41	-13.64	196.14	196.5	194.64	<b>0.056</b>
-500	+500	-79.47	464.55	148.8	-490.75	423.95	438.95	<b>0.0543</b>
-1000	+1000	-728.55	536.36	351.95	-990.76	645.98	879.9	<b>0.0491</b>
-1000	+1500	-818.1	299.6	299.2	-991	727.6	1249.7	<b>0.0486</b>
-1000	+2000	875.6	397.9	165.7	-796	1336.9	1695.7	<b>0.0471</b>
-1500	+2500	1317.9	1854	337.5	-1356.2	1964.1	2064.7	<b>0.0388</b>
-2000	+3000	840.5	-535.3	615.1	-1866.6	1848.5	2430.1	<b>0.0247</b>
-2500	+3500	745	-1093.7	812.8	-2070.1	2117.1	2674.8	<b>0.0277</b>
-3000	+4000	830.2	176.8	506.9	-2184.2	2447.1	2547.3	<b>0.0294</b>

**Tableau (6.8):** effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD (la première approximation de la méthode directe et NRTL).

Bonde		Paramètres d'interactions $A_{ij}$ (cal/mole)						RMSD
Min	Max	A12	A21	A13	A31	A23	A32	
-200	+200	-193.5240	-197.8265	105.4792	35.3448	197.5541	137.2968	<b>0.238</b>
-500	+500	172.1375	-495.4676	433.3784	477.1485	34.2316	86.8944	<b>0.1408</b>
-1000	+1000	863.6317	520.5814	597.5063	539.7637	383.5499	-669.3982	<b>0.0366</b>
-1000	+1500	1230.9	963.4	1122.2	-910.5	49.5	336.6	<b>0.0264</b>
-1000	+2000	1806.4	1956.5	1384.1	419.9	806	978.5	<b>0.0135</b>
-1500	+2500	1487.8	2241.0	-576.9	1259.7	1430.3	1621.1	<b>0.0102</b>
-2000	+3000	1763.1	2780.2	-739.8	2581.0	1184.5	1839.6	<b>0.040</b>
-2500	+3500	-678.6	678.9	-196.2	2270.2	726.9	454.3	<b>0.0470</b>
-3000	+4000	-578.6	789.3	-256.1	2048.3	688.3	389.3	<b>0.0410</b>

**Tableau (6.9):** effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD (la première approximation de la méthode directe et UNIQUAC).

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

Bonde		Paramètres d'interactions $A_{ij}$ (cal/mole)						RMSD
Min	Max	A12	A21	A13	A31	A23	A32	
-200	+200	140.3	64.5	-20.23	212.2	210.2	209.5	<b>0.2660</b>
-500	+500	-69.17	422.15	155.1	-505.4	395.5	422.95	<b>0.1230</b>
-1000	+1000	-750.45	496.6	371.1	-975.9	678.2	912.1	<b>0.0670</b>
-1000	+1500	-798.15	312.2	255.8	-987.2	744.4	1254.3	<b>0.0561</b>
-1000	+2000	855.35	420.1	129.5	-810.2	1374.5	1675.9	<b>0.0583</b>
-1500	+2500	1277.5	1812	289.9	-1375.2	1923.9	2038.4	<b>0.0620</b>
-2000	+3000	833.66	-495.7	593.1	-1871.9	1794.6	2442.01	<b>0.0533</b>
-2500	+3500	801.2	-1103.3	841.54	-2110.4	2087.1	2664.4	<b>0.0890</b>
-3000	+4000	798.8	205.74	520.3	-2212.2	2377.1	2554.5	<b>0.0720</b>

**Tableau (6.10):** effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD, pour la deuxième approximation de la méthode directe et NRTL.

Bonde		Paramètres d'interactions $A_{ij}$ (cal/mole)						RMSD
Min	Max	A12	A21	A13	A31	A23	A32	
-200	+200	-183.21	-182.22	101.78	33.51	203.2	142.56	<b>0.123</b>
-500	+500	174.1375	-490.10	426.17	470.57	32.8	75.92	<b>0.084</b>
-1000	+1000	861.4	525.4	602.23	542.3	377.21	-659.2	<b>0.052</b>
-1000	+1500	1234.9	956.7	1115.2	-905.8	45.7	325.8	<b>0.065</b>
-1000	+2000	1810.4	1966.4	1388.0	412.2	801.33	982.1	<b>0.0605</b>
-1500	+2500	1485.2	2236.2	-571.7	1263.3	1422.9	1629.03	<b>0.0486</b>
-2000	+3000	1757.7	2772.3	-742.1	2588.0	1173.0	1822.45	<b>0.0420</b>
-2500	+3500	-665.4	675.42	-204.7	2268.2	715.12	462.12	<b>0.045</b>
-3000	+4000	-582.8	794.12	-262.6	2042.4	693.7	381.24	<b>0.0510</b>

**Tableau (6.11):** effet de bond sur les paramètres d'interaction et RMSD, pour la deuxième approximation de la méthode directe et UNIQUAC.

Pour enrichir ce travail on a introduit d'autres techniques tels que : les trois simulateurs de génie chimique « **ASPEN PLUS**, **CHEMCAD** et **HYSYS** », la collection des données d'équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur « **DICHIMA** » et l'algorithme de Nelder-Mead [65,66], qui présenté par la fonction de MatLab « *fminsearch* », pour déterminer les paramètres d'interactions binaires des deux modèles thermodynamiques de notre système ternaire dans les mêmes conditions opératoires, les résultats obtenus sont portés dans les tableaux, 6.12 et 6.13.

Technique	paramètres d'interaction binaire					
	$A_{12}$	$A_{21}$	$A_{13}$	$A_{31}$	$A_{23}$	$A_{32}$
ASPEN PLUS	452.034	-499.0016	1672.3476	-920.6208	554.1426	-198.3762
DECHEMA	-	-	-	-	-	-
HYSYS	-240.22	331.94	26.059	468.748	27.685	116.663
CHEMCAD	331.94	-240.22	468.75	26.059	116.663	27.6847

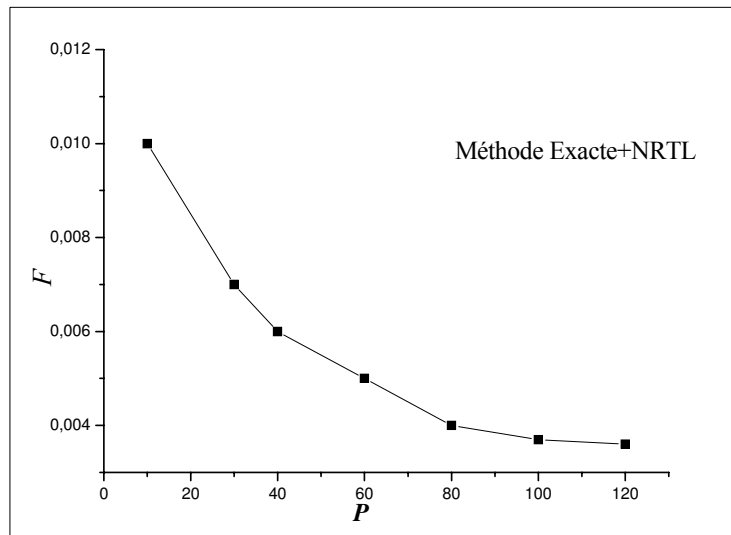
**Tableau (6.12):** paramètres d'interaction binaire de UNIQUAC du système ternaire n-heptane (1)+toluène (2)+aniline (3) à 20°C.

technique	paramètres d'interaction binaire					
	$A_{12}$	$A_{21}$	$A_{13}$	$A_{31}$	$A_{23}$	$A_{32}$
ASPEN PLUS	-495.10	622.09	-542.97	211.50	-607.73	99.11
DECHEMA [67]	-181.294	-614.00	1040.89	1227.648	-124.175	31.565
HYSYS	425.193	-160.03	1452.588	1178.796	194.698	226.041
CHEMCAD	-80.5304	213.964	593.196	730.978	113.748	97.9759

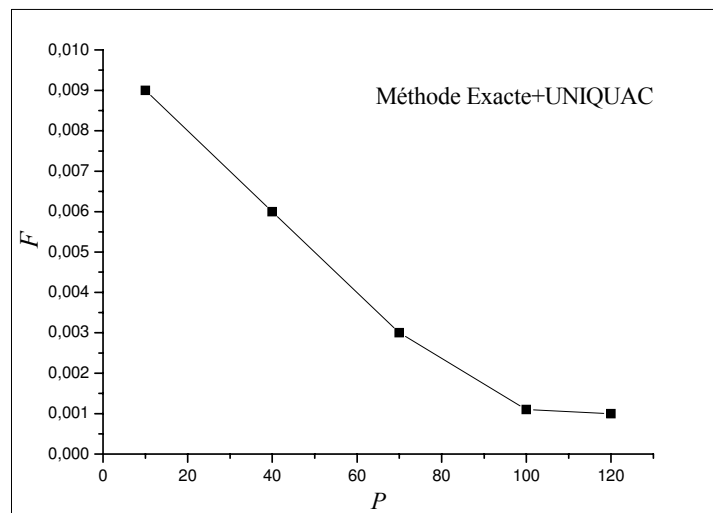
**Tableau (6.13):** paramètres d'interaction binaire de NRTL du système ternaire n-heptane (1)+toluène (2)+aniline (3) a 20°C

### B/ L'effet de taille de population

L'effet de taille de population sur la valeur absolue de la fonction objective est montré dans les figures : (6.10) et (6.11). On l'observe que la taille de population de 100 est suffisamment pour donner le bon ensemble de paramètres pour les différents modèles.



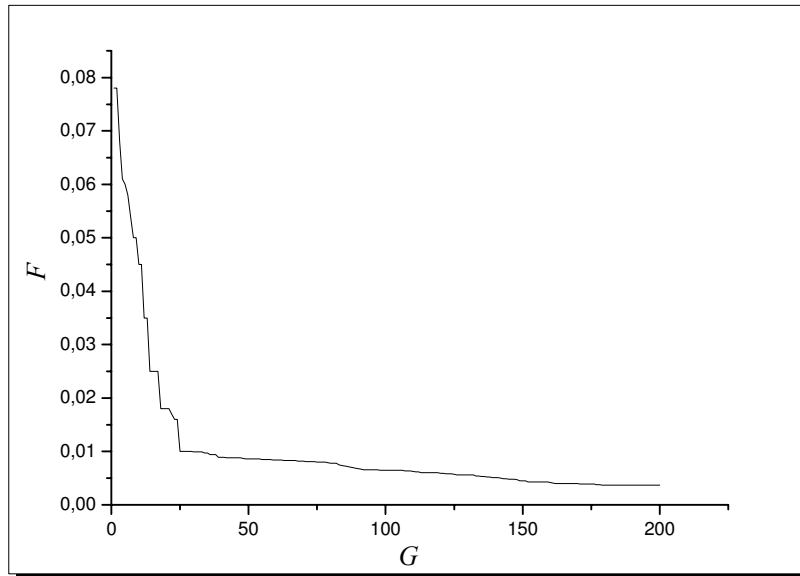
**Figure (6.10):** effet de la taille de population sur la fonction objective



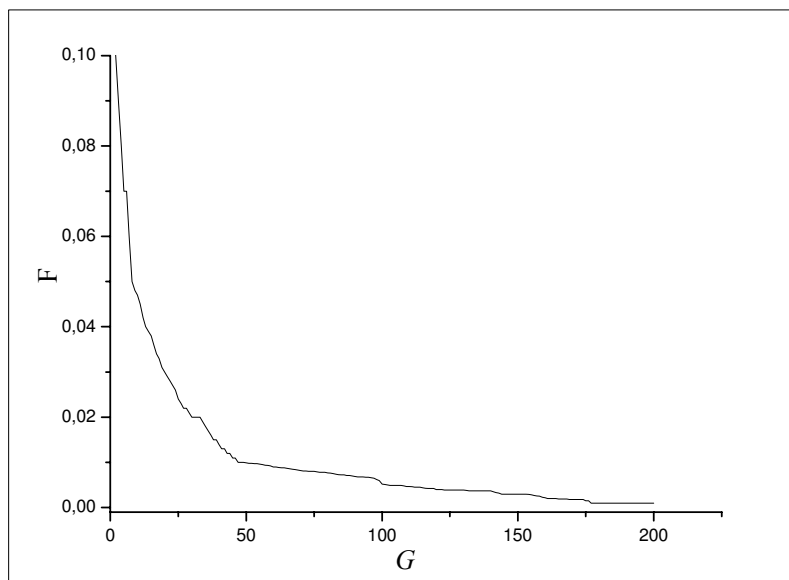
**Figure (6.11):** effet de taille de population sur la fonction objective

### C/ Nombre maximum des générations, $G_{\max}$

La variation de la valeur absolue de fonction objective en fonction du nombre de générations est montrée dans les figures : (6.12) et (6.13). On l'observe que 200<sup>ème</sup> génération est suffisante pour donner un ensemble de paramètres optimums . Par conséquent, la valeur de 200 pour  $G_{\max}$  a été utilisée durant notre évaluation dans tous les modèles.



**Figure (6.12):** effet de la génération sur la fonction objective pour la méthode Exacte+NRTL).



**Figure (6.13):** effet de la génération sur la fonction objective pour la méthode Exacte+uniquac).

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

### D/ L'effet de méthode de sélection :

On note que toutes les résultats précédentes basée sur la méthode de sélection «classement par Rang (Rankine)» avec une probabilité de sélection égale 0.08, car plusieurs chercheurs [56,57,58,59], étudiés l'effet de cette méthode sur la détermination des paramètres d'interactions et tous les résultats obtenus montrent que cette méthode est la meilleure par rapport aux autres, dans notre travail on choisie quelques méthodes de sélection (voir chapitre 5) et nous avons étudié l'effet de ces méthodes ainsi leurs probabilités sur l'estimation des paramètres d'interactions de notre système ternaire, sachant que l'efficacité de ces méthodes de sélection est toujours mesurée par la valeur de RMSD, le tableau (6.14) montre l'effet de ces méthodes sur la valeur de RMSD, d'où on remarque que la méthode de classement par Rang (Rankine) avec une probabilité de 0.08 donne des meilleurs paramètres d'interactions.

Probabilité de sélection	Méthode de sélection	NRTL			UNIQUAC		
		MD1	MD2	ME	MD1	MD2	ME
0.04	Roulette	0.1470	0.1610	0.0311	0.1220	0.1791	0.0212
	Tournois	0.2136	0.2372	0.0352	0.1772	0.2231	0.0260
	rankin	0.1220	0.1338	0.0120	0.1080	0.1230	0.0072
0.06	Roulette	0.0651	0.1121	0.0130	0.0820	0.1027	0.0120
	Tournois	0.0880	0.1350	0.019	0.1130	0.1427	0.0161
	rankin	0.0448	0.0651	0.0096	0.0120	0.0780	0.0065
0.08	Roulette	0.0370	0.0740	0.0094	0.0427	0.0685	0.0077
	Tournois	0.0586	0.0882	0.0097	0.0780	0.0920	0.0082
	rankin	0.0247	0.0533	0.0091	0.0102	0.0420	0.005

**Tableau (6.14):** effet de la méthode de sélection et la probabilité de sélection sur RMSD

### E/ L'effet de probabilité de croisement et mutation :

Dans cette partie, on a étudié l'effet de probabilité de croisement et mutation sur la valeur de RMSD, les tableaux:(6.15) et (6.16) montrant l'effet de ces probabilités sur la valeur de RMSD et par conséquent les valeurs des paramètres d'interactions de notre système ternaire. On observe que les probabilités 0.8 et 0.01 de croisement et mutation respectivement donnent des meilleurs paramètres d'interactions, on note que ces deux effets sont appliqués avec la troisième méthode de sélection (classement par Rang) et une probabilité de sélection égale 0.08.

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

Probabilité de croisement	Méthode	NRTL	UNIQUAC
0.4	MD1	0.2637	0.2331
	MD2	0.2809	0.2502
	ME	0.01308	0.0122
0.5	MD1	0.1590	0.1450
	MD2	0.1820	0.167
	ME	0.0116	0.0103
0.6	MD1	0.0621	0.046
	MD2	0.0920	0.092
	ME	0.0095	0.007
0.8	MD1	0.0247	0.0102
	MD2	0.0533	0.0420
	ME	0.0091	0.005

**Tableau (6.15):** effet de la probabilité de croisement sur la valeur de RMSD.

Probabilité de mutation	Méthode	NRTL	UNIQUAC
0.01	MD1	0.0247	0.0102
	MD2	0.0533	0.0420
	ME	0.0091	0.005
0.04	MD1	0.0612	0.041
	MD2	0.0863	0.0708
	ME	0.0180	0.0087
0.07	MD1	0.1281	0.1215
	MD2	0.1612	0.1460
	ME	0.0961	0.0135
0.1	MD1	0.1824	0.1591
	MD2	0.2240	0.2052
	ME	0.1642	0.0185

**Tableau (6.16):** effet de la probabilité de mutation sur la valeur de RMSD.

### 6.3.1.2.2 Paramètres a suivi- les droites d'équilibre

Les tableaux : (6.17) à (6.22) sont présentent les données d'équilibre qui sont obtenus expérimentalement et ceux obtenues par l'étude prédictive basée sur la détermination des paramètres d'interaction par les techniques précédents, on noté que pour GA on utilisant les meilleures conditions.



## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

On observe que GA montre une bonne concordance avec les données expérimentales (la rendant plus fiable pour la conception et la simulation de processus) par rapport aux autres techniques produisent des prévisions moindres.

binodal	Technique	phase Raffinat			Phase Extrait		
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	EXPERIMENTAL	0.8245	0.1108	0.0647	0.0377	0.0106	0.9517
	GA	0.8241	0.1106	0.0652	0.0377	0.0107	0.9516
	ASPEN PLUS	0.7456	0.0639	0.1905	0.0619	0.0937	0.8729
	HSYSY	0.7539	0.0558	0.1903	0.0454	0.0271	0.9275
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.7540	0.0074	0.2386	0.1100	0.0120	0.8780
	CHEMCAD	0.7954	0.0541	0.1505	0.0930	0.0087	0.8983
2	EXPERIMENTAL	0.7865	0.1393	0.0742	0.0404	0.0335	0.9261
	GA	0.7849	0.1388	0.0652	0.0403	0.0336	0.9260
	ASPEN PLUS	0.7098	0.0977	0.1926	0.0664	0.0937	0.8399
	HSYSY	0.7208	0.0892	0.1900	0.0490	0.0507	0.9003
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.7117	0.0287	0.2596	0.1190	0.0654	0.8156
	CHEMCAD	0.7708	0.0944	0.1348	0.1126	0.0141	0.8733
3	EXPERIMENTAL	0.7313	0.1746	0.0941	0.0735	0.0773	0.8492
	GA	0.7294	0.1743	0.0962	0.0735	0.0775	0.8491
	ASPEN PLUS	0.6605	0.1407	0.1989	0.1065	0.1474	0.7461
	HSYSY	0.6728	0.1323	0.1949	0.0815	0.0954	0.8232
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.6687	0.0780	0.2533	0.1200	0.1000	0.7800
	CHEMCAD	0.7154	0.1056	0.1790	0.1231	0.0193	0.8576
4	EXPERIMENTAL	0.6900	0.1850	0.1250	0.1098	0.1247	0.7655
	GA	0.6763	0.1876	0.1361	0.1110	0.1261	0.7629
	ASPEN PLUS	0.6376	0.1559	0.2065	0.1514	0.1838	0.6649
	HSYSY	0.6369	0.1452	0.2180	0.1211	0.1392	0.7397
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.5245	0.1025	0.3730	0.1380	0.1092	0.7528
	CHEMCAD	0.6650	0.1251	0.2099	0.1587	0.0958	0.7455
5	EXPERIMENTAL	0.6127	0.1990	0.1883	0.1915	0.2049	0.6036
	GA	0.6052	0.2049	0.1900	0.1925	0.2060	0.6014
	ASPEN PLUS	0.5883	0.1804	0.2314	0.2456	0.2433	0.5111
	HSYSY	0.5597	0.1667	0.2736	0.2141	0.2197	0.5663
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.4674	0.1175	0.4169	0.2853	0.1217	0.5930
	CHEMCAD	0.6015	0.1416	0.2569	0.1825	0.1181	0.6994
6	EXPERIMENTAL	0.5500	0.2213	0.2287	0.2027	0.1979	0.5994
	GA	0.5436	0.2301	0.2263	0.2044	0.1995	0.5436
	ASPEN PLUS	0.5340	0.2049	0.2611	0.2586	0.2447	0.4967
	HSYSY	0.5020	0.1921	0.3059	0.2293	0.2212	0.5495
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.4065	0.1270	0.4665	0.3200	0.1850	0.4950
	CHEMCAD	0.5554	0.1840	0.6278	0.2254	0.1468	0.6278

**Tableau (6.17):** comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane(1)+toluène(2)+aniline (3) (MD1+UNIQUAC)

binodal	Technique	phase Raffinat			Phase Extrait		
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	EXPERIMENTAL	0.8245	0.1108	0.0647	0.0377	0.0106	0.9517
	GA	0.8167	0.1100	0.0733	0.0525	0.0241	0.9234
	ASPEN PLUS	0.7526	0.0783	0.1692	0.0652	0.0631	0.8717
	HSYSY	0.7512	0.0685	0.1803	0.0462	0.0415	0.9123
	DECHEMA	0.7520	0.0545	0.1935	0.0477	0.0297	0.9226
	NELDER-MEAD	0.7210	0.0230	0.2560	0.1012	0.0058	0.8930
	CHEMCAD	0.7874	0.0171	0.1955	0.0045	0.0037	0.9918
2	EXPERIMENTAL	0.7865	0.1393	0.0742	0.0404	0.0335	0.9261
	GA	0.7793	0.1396	0.0811	0.0570	0.0474	0.8956
	ASPEN PLUS	0.7194	0.1136	0.1671	0.0710	0.0909	0.8381
	HSYSY	0.7169	0.0986	0.1845	0.0495	0.0626	0.8879
	DECHEMA	0.7183	0.0806	0.2010	0.0522	0.0493	0.8986
	NELDER-MEAD	0.6257	0.0561	0.3182	0.1202	0.0812	0.7986
	CHEMCAD	0.7558	0.1014	0.1428	0.0086	0.0091	0.9823
3	EXPERIMENTAL	0.7313	0.1746	0.0941	0.0735	0.0773	0.8492
	GA	0.6953	0.1733	0.1315	0.1085	0.0823	0.8092
	ASPEN PLUS	0.6736	0.1568	0.1697	0.1110	0.1397	0.7493
	HSYSY	0.6676	0.1401	0.1923	0.1923	0.1069	0.8105
	DECHEMA	0.6695	0.1105	0.2200	0.0892	0.0858	0.8249
	NELDER-MEAD	0.5572	0.0942	0.3486	0.1384	0.1054	0.7562
	CHEMCAD				0.0151	0.0117	0.9732
4	EXPERIMENTAL	0.6900	0.1850	0.1250	0.1098	0.1247	0.7655
	GA	0.6618	0.1942	0.1440	0.1405	0.1298	0.7297
	ASPEN PLUS	0.6417	0.1668	0.1915	0.1545	0.1808	0.6647
	HSYSY	0.6307	0.1589	0.2103	0.1204	0.1578	0.7218
	DECHEMA	0.6326	0.1195	0.2479	0.1309	0.1288	0.7403
	NELDER-MEAD	0.5215	0.1128	0.3657	0.1552	0.1117	0.7331
	CHEMCAD	0.7078	0.1076	0.1846	0.0857	0.1074	0.8069
5	EXPERIMENTAL	0.6127	0.1990	0.1883	0.1915	0.2049	0.6036
	GA	0.6067	0.2299	0.1634	0.2253	0.2062	0.5685
	ASPEN PLUS	0.5720	0.1754	0.2526	0.2525	0.2401	0.5074
	HSYSY	0.5492	0.1742	0.2767	0.2154	0.2378	0.5468
	DECHEMA	0.5555	0.1513	0.2932	0.2215	0.2238	0.5547
	NELDER-MEAD	0.4994	0.1240	0.3766	0.1752	0.1371	0.6877
	CHEMCAD	0.6754	0.1171	0.2075	0.1157	0.1211	0.7632
6	EXPERIMENTAL	0.5500	0.2213	0.2287	0.2027	0.1979	0.5994
	GA	0.5514	0.2347	0.2139	0.2435	0.2178	0.5387
	ASPEN PLUS	0.5201	0.2001	0.2798	0.2710	0.2327	0.4963
	HSYSY	0.4894	0.1940	0.3166	0.2324	0.2360	0.5316
	DECHEMA	0.4978	0.1772	0.3250	0.2370	0.2286	0.5345
	NELDER-MEAD	0.4571	0.1570	0.3859	0.2520	0.1412	0.6068
	CHEMCAD	0.5775	0.1784	0.2441	0.1247	0.1568	0.7185

**Tableau (6.18):** comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane (1)+toluène (2)+aniline (3) a 20°C (MD1+NRTL).

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

binodal	Technique	phase Raffinat			Phase Extrait		
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	EXPERIMENTAL	0.8245	0.1108	0.0647	0.0377	0.0106	0.9517
	GA	0.8067	0.0978	0.0955	0.0257	0.0026	0.9717
	ASPEN PLUS	0.7418	0.0710	0.1872	0.0691	0.0622	0.8687
	HSYSY	0.7409	0.0670	0.1921	0.0544	0.0401	0.9055
	DECHEMA	0.7740	0.0854	0.1406	0.0621	0.0267	0.9112
	NELDER-MEAD	0.7810	0.0057	0.2133	0.1250	0.0190	0.8560
	CHEMCAD	0.7805	0.0141	0.2054	0.0091	0.0014	0.9895
2	EXPERIMENTAL	0.7865	0.1393	0.0742	0.0404	0.0335	0.9261
	GA	0.7760	0.1045	0.1195	0.0311	0.0084	0.9605
	ASPEN PLUS	0.7088	0.1052	0.1860	0.0849	0.0941	0.8210
	HSYSY	0.7045	0.0922	0.2033	0.0701	0.0610	0.8689
	DECHEMA	0.6993	0.0788	0.2219	0.0735	0.0543	0.8722
	NELDER-MEAD	0.7157	0.0338	0.2505	0.1260	0.0897	0.7843
	CHEMCAD	0.7258	0.0854	0.1888	0.0126	0.0081	0.9793
3	EXPERIMENTAL	0.7313	0.1746	0.0941	0.0735	0.0773	0.8492
	GA	0.7347	0.1345	0.1308	0.0545	0.0222	0.9233
	ASPEN PLUS	0.6596	0.1323	0.2081	0.1465	0.1247	0.7288
	HSYSY	0.6536	0.1258	0.2206	0.0955	0.1100	0.7945
	DECHEMA	0.6385	0.1075	0.2540	0.1010	0.0978	0.8012
	NELDER-MEAD	0.6357	0.0800	0.2843	0.1540	0.0910	0.7550
	CHEMCAD	0.6854	0.1015	0.2131	0.0521	0.0183	0.9296
4	EXPERIMENTAL	0.6900	0.1850	0.1250	0.1098	0.1247	0.7655
	GA	0.6934	0.1635	0.1432	0.0812	0.0624	0.8564
	ASPEN PLUS	0.6317	0.1500	0.2183	0.2085	0.1518	0.6397
	HSYSY	0.6300	0.1391	0.2309	0.1710	0.1272	0.7018
	DECHEMA	0.6202	0.1065	0.2733	0.1659	0.1108	0.7233
	NELDER-MEAD	0.5635	0.1015	0.3350	0.1920	0.1144	0.6936
	CHEMCAD	0.6250	0.1181	0.2569	0.0886	0.0758	0.8356
5	EXPERIMENTAL	0.6127	0.1990	0.1883	0.1915	0.2049	0.6036
	GA	0.6345	0.1879	0.1776	0.1217	0.1000	0.7783
	ASPEN PLUS	0.5570	0.1702	0.2728	0.2688	0.2331	0.4981
	HSYSY	0.5332	0.1512	0.3156	0.2445	0.2244	0.5311
	DECHEMA	0.5384	0.1341	0.3275	0.2325	0.2430	0.5245
	NELDER-MEAD	0.4724	0.1287	0.3989	0.2833	0.1257	0.5910
	CHEMCAD	0.5465	0.1216	0.3319	0.1021	0.1081	0.7898
6	EXPERIMENTAL	0.5500	0.2213	0.2287	0.2027	0.1979	0.5994
	GA	0.5603	0.2096	0.2301	0.1430	0.1365	0.7205
	ASPEN PLUS	0.5122	0.1974	0.2904	0.2646	0.2470	0.4884
	HSYSY	0.4788	0.1733	0.3479	0.2228	0.2496	0.5276
	DECHEMA	0.4792	0.1523	0.3685	0.2455	0.2314	0.5231
	NELDER-MEAD	0.4553	0.1234	0.4213	0.3500	0.1960	0.4540
	CHEMCAD	0.4554	0.1740	0.3706	0.1254	0.1352	0.7394

**Tableau (6.19):** comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane (1)+toluène (2)+aniline (3) a 20°C (MD2 +NRTL).

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

binodal	Technique	phase Raffinat			Phase Extrait		
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	EXPERIMENTAL	0.8245	0.1108	0.0647	0.0377	0.0106	0.9517
	GA	0.8245	0.1109	0.0646	0.0377	0.0106	0.9517
	ASPEN PLUS	0.7098	0.0639	0.1905	0.0619	0.0653	0.8729
	HSYSY	0.7539	0.0558	0.1903	0.0454	0.0271	0.9275
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.7340	0.0080	0.2580	0.1148	0.0091	0.8761
	CHEMCAD	0.7414	0.0401	0.2185	0.0062	0.0042	0.9896
2	EXPERIMENTAL	0.7865	0.1393	0.0742	0.0404	0.0335	0.9261
	GA	0.7865	0.1394	0.0741	0.0404	0.0335	0.9261
	ASPEN PLUS	0.7098	0.0977	0.1926	0.0664	0.0937	0.8399
	HSYSY	0.7208	0.0892	0.1900	0.0490	0.0507	0.9003
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.6767	0.0771	0.2462	0.1352	0.0525	0.8123
	CHEMCAD	0.7191	0.0847	0.1962	0.0206	0.0085	0.9709
3	EXPERIMENTAL	0.7313	0.1746	0.0941	0.0735	0.0773	0.8492
	GA	0.7313	0.1746	0.0941	0.0735	0.0773	0.8492
	ASPEN PLUS	0.6605	0.1407	0.1989	0.1065	0.1474	0.7461
	HSYSY	0.6728	0.1323	0.1949	0.0815	0.0954	0.8232
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.5723	0.1031	0.3246	0.1581	0.1045	0.7374
	CHEMCAD	0.6681	0.1028	0.2291	0.0801	0.0106	0.9093
4	EXPERIMENTAL	0.6900	0.1850	0.1250	0.1098	0.1247	0.7655
	GA	0.6900	0.1849	0.1251	0.1099	0.1245	0.7656
	ASPEN PLUS	0.6376	0.1559	0.2065	0.1514	0.1838	0.6649
	HSYSY	0.6369	0.1452	0.2180	0.1211	0.1392	0.7397
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.5120	0.1187	0.3693	0.1742	0.1251	0.7007
	CHEMCAD	0.5914	0.1251	0.2835	0.1057	0.1158	0.7785
5	EXPERIMENTAL	0.6127	0.1990	0.1883	0.1915	0.2049	0.6036
	GA	0.6127	0.1989	0.1884	0.1918	0.2044	0.6038
	ASPEN PLUS	0.5883	0.1804	0.2314	0.2456	0.2433	0.5111
	HSYSY	0.5597	0.1667	0.2736	0.2141	0.2197	0.5663
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.4501	0.1360	0.4139	0.1958	0.1278	0.6764
	CHEMCAD	0.5447	0.1554	0.2999	0.1157	0.1301	0.7542
6	EXPERIMENTAL	0.5500	0.2213	0.2287	0.2027	0.1979	0.5994
	GA	0.5501	0.2211	0.2288	0.2031	0.1972	0.5996
	ASPEN PLUS	0.5340	0.2049	0.2611	0.2586	0.2447	0.4967
	HSYSY	0.5020	0.1921	0.3059	0.2293	0.2212	0.5495
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.4071	0.1870	0.4059	0.2751	0.1582	0.5667
	CHEMCAD	0.4987	0.1791	0.3222	0.1347	0.1910	0.6743

**Tableau (6.20):** comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane (1)+toluène (2)+aniline (3) à 20°C (MD2 +UNIQUAC).

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

binodal	Technique	phase Raffinat			Phase Extrait		
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	EXPERIMENTAL	0.8245	0.1108	0.0647	0.0377	0.0106	0.9517
	GA	0.8176	0.1226	0.0598	0.0347	0.0105	0.9548
	ASPEN PLUS	0.7752	0.1524	0.0723	0.0351	0.0202	0.9447
	HSYSY	0.8223	0.1561	0.0216	0.0293	0.0122	0.9585
	DECHEMA	0.7743	0.0690	0.1567	0.0376	0.0092	0.9532
	NELDER-MEAD	0.7710	0.0097	0.2193	0.1050	0.0390	0.8560
	CHEMCAD	0.8018	0.0941	0.1041	0.0511	0.0057	0.9432
2	EXPERIMENTAL	0.7865	0.1393	0.0742	0.0404	0.0335	0.9261
	GA	0.7813	0.1475	0.0712	0.0371	0.0341	0.9288
	ASPEN PLUS	0.7341	0.1804	0.0855	0.0360	0.0416	0.9224
	HSYSY	0.7859	0.1828	0.0314	0.0324	0.0345	0.9331
	DECHEMA	0.7335	0.0932	0.1733	0.0405	0.0318	0.9278
	NELDER-MEAD	0.7327	0.0338	0.2335	0.1090	0.0794	0.8116
	CHEMCAD	0.7508	0.1014	0.1478	0.0896	0.0167	0.8937
3	EXPERIMENTAL	0.7313	0.1746	0.0941	0.0735	0.0773	0.8492
	GA	0.7272	0.1770	0.0957	0.0707	0.0764	0.8529
	ASPEN PLUS	0.6697	0.2146	0.1157	0.0656	0.0819	0.8526
	HSYSY	0.7326	0.2186	0.0488	0.0663	0.0781	0.8557
	DECHEMA	0.6754	0.1256	0.1990	0.0741	0.0745	0.8514
	NELDER-MEAD	0.6567	0.0950	0.2483	0.1240	0.1010	0.7750
	CHEMCAD	0.7094	0.1085	0.1821	0.1074	0.0573	0.8353
4	EXPERIMENTAL	0.6900	0.1850	0.1250	0.1098	0.1247	0.7655
	GA	0.6857	0.1860	0.1283	0.1079	0.1231	0.7690
	ASPEN PLUS	0.6159	0.2235	0.1605	0.0987	0.1262	0.7751
	HSYSY	0.6923	0.2312	0.0764	0.1049	0.1246	0.7705
	DECHEMA	0.6384	0.1409	0.2207	0.1111	0.1205	0.7684
	NELDER-MEAD	0.5785	0.1155	0.3060	0.1520	0.1142	0.7338
	CHEMCAD	0.6470	0.1241	0.2289	0.1752	0.0968	0.7280
5	EXPERIMENTAL	0.6127	0.1990	0.1883	0.1915	0.2049	0.6036
	GA	0.6106	0.2033	0.1861	0.1914	0.2048	0.6039
	ASPEN PLUS	0.5147	0.2294	0.2559	0.1803	0.2028	0.6169
	HSYSY	0.6151	0.2549	0.1301	0.1888	0.2057	0.6056
	DECHEMA	0.5674	0.1634	0.2692	0.1937	0.1988	0.6075
	NELDER-MEAD	0.4854	0.1247	0.3899	0.2583	0.1327	0.6090
	CHEMCAD	0.5745	0.1467	0.2788	0.2214	0.1128	0.6658
6	EXPERIMENTAL	0.5500	0.2213	0.2287	0.2027	0.1979	0.5994
	GA	0.5463	0.2213	0.2325	0.2027	0.1978	0.5995
	ASPEN PLUS	0.4555	0.2402	0.3043	0.1951	0.1956	0.6092
	HSYSY	0.5505	0.2694	0.1801	0.1985	0.2020	0.5995
	DECHEMA	0.5077	0.1895	0.3025	0.2050	0.1912	0.6038
	NELDER-MEAD	0.4465	0.1310	0.4225	0.2800	0.2160	0.5040
	CHEMCAD	0.4802	0.1730	0.3468	0.2728	0.1312	0.5960

**Tableau (6.21):** comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane (1)+toluène (2)+aniline (3) a 20°C (la méthode exacte +NRTL)

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

binodal	Technique	phase Raffinat			Phase Extrait		
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	EXPERIMENTAL	0.8245	0.1108	0.0647	0.0377	0.0106	0.9517
	GA	0.8208	0.1091	0.0701	0.0366	0.0115	0.9519
	ASPEN PLUS	0.7909	0.0898	0.1193	0.0367	0.0146	0.9487
	HSYSY	0.8038	0.1440	0.0522	0.0335	0.0098	0.9567
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.7790	0.0650	0.1560	0.0900	0.0110	0.8990
	CHEMCAD	0.8105	0.0881	0.1014	0.0611	0.0087	0.9302
2	EXPERIMENTAL	0.7865	0.1393	0.0742	0.0404	0.0335	0.9261
	GA	0.7838	0.1314	0.0848	0.0393	0.0345	0.9262
	ASPEN PLUS	0.7185	0.1023	0.1792	0.0396	0.0376	0.9228
	HSYSY	0.7676	0.1676	0.0522	0.0364	0.0313	0.9323
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.7627	0.0871	0.1502	0.1270	0.0924	0.7806
	CHEMCAD	0.7668	0.1154	0.1178	0.0796	0.0185	0.9019
3	EXPERIMENTAL	0.7313	0.1746	0.0941	0.0735	0.0773	0.8492
	GA	0.7294	0.1685	0.1021	0.0725	0.0763	0.8512
	ASPEN PLUS	0.6841	0.1245	0.1917	0.0542	0.0828	0.8416
	HSYSY	0.7103	0.2068	0.0829	0.0489	0.0886	0.8413
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.6912	0.1120	0.1968	0.1310	0.1170	0.7520
	CHEMCAD	0.7194	0.1215	0.1591	0.1121	0.0873	0.8006
4	EXPERIMENTAL	0.6900	0.1850	0.1250	0.1098	0.1247	0.7655
	GA	0.6884	0.1841	0.1275	0.1052	0.1238	0.7710
	ASPEN PLUS	0.6512	0.1523	0.1965	0.0923	0.1326	0.7515
	HSYSY	0.6681	0.2094	0.1226	0.0783	0.1270	0.7598
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.6105	0.1258	0.2637	0.1570	0.1187	0.7243
	CHEMCAD	0.6870	0.1281	0.1849	0.1456	0.1148	0.7396
5	EXPERIMENTAL	0.6127	0.1990	0.1883	0.1915	0.2049	0.6036
	GA	0.6104	0.1967	0.1929	0.1925	0.2035	0.6040
	ASPEN PLUS	0.5892	0.1923	0.2326	0.1250	0.2205	0.5709
	HSYSY	0.5856	0.2201	0.2191	0.1087	0.1976	0.6055
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.5464	0.1460	0.3076	0.1803	0.1322	0.6875
	CHEMCAD	0.5945	0.1566	0.2489	0.1815	0.1428	0.6757
6	EXPERIMENTAL	0.5500	0.2213	0.2287	0.2027	0.1979	0.5994
	GA	0.5619	0.2190	0.2191	0.2122	0.2002	0.5876
	ASPEN PLUS	0.5244	0.2378	0.2722	0.1503	0.2147	0.5639
	HSYSY	0.5229	0.2613	0.2715	0.1465	0.2002	0.5920
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.4910	0.1641	0.3449	0.2100	0.1974	0.5926
	CHEMCAD	0.4741	0.1930	0.3329	0.2628	0.1812	0.5560

**Tableau (6.22):** comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane (1)+toluène (2)+aniline (3) à 20°C (la méthode exacte +UNIQUAC)

En traçant tous ces résultats expérimentaux et prédictifs dans les figures suivantes:

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

Les LLE de notre système sont montrés dans les figures ci-dessous. On remarque une bonne concordance entre les points des deux types de résultats (expérimentale et l'algorithme génétique GA) pour les différents modèles thermodynamiques.

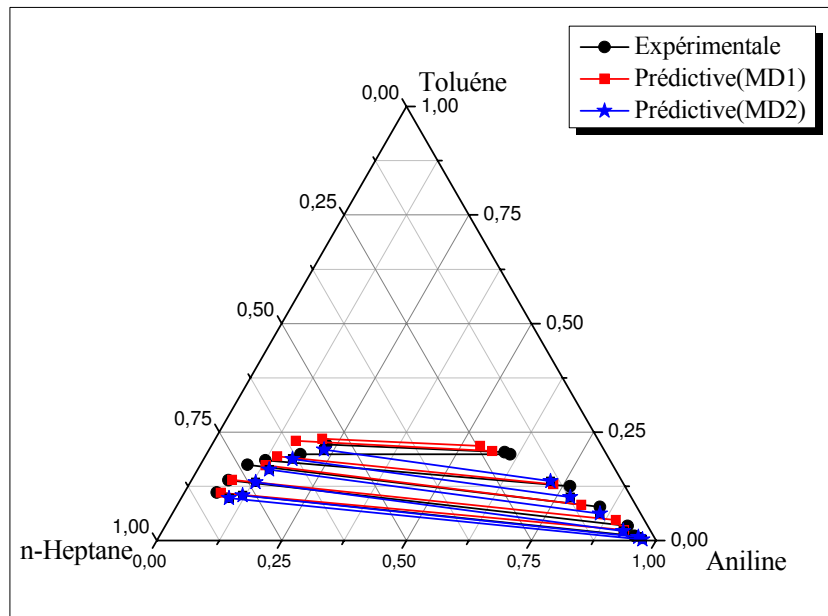


Figure (6.14): comparaison les droites d'équilibre (méthode directe+NRTL)

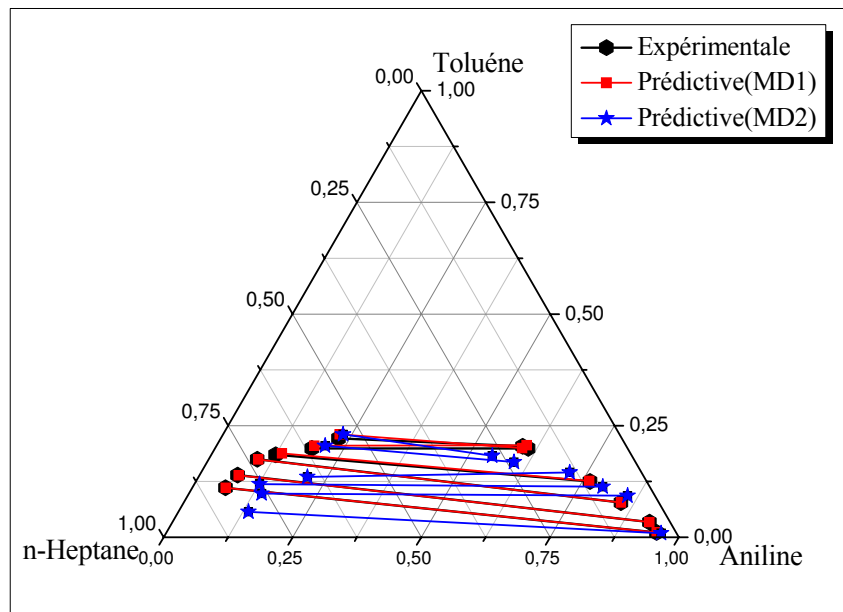


Figure (6.15): comparaison les droites d'équilibre (méthode directe+UNIQUAC)

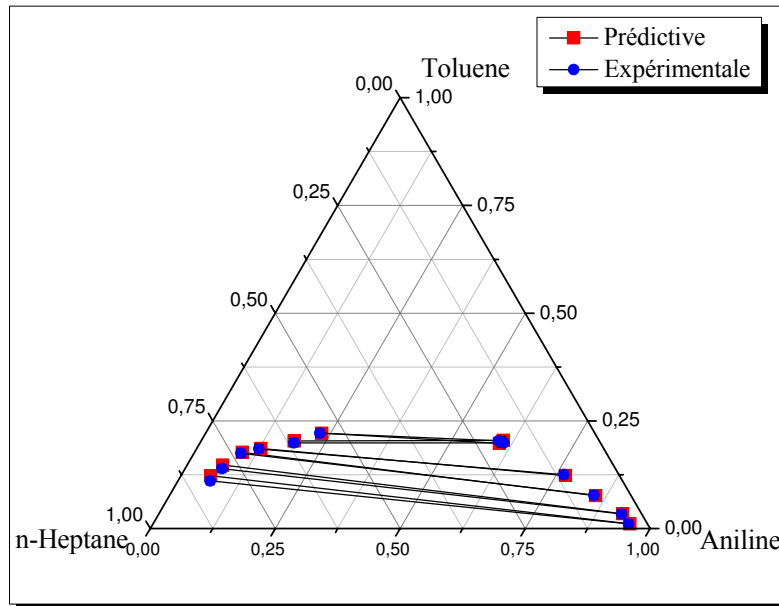


Figure (6.16): comparaison les droites d'équilibre (méthode exacte+NRTL),

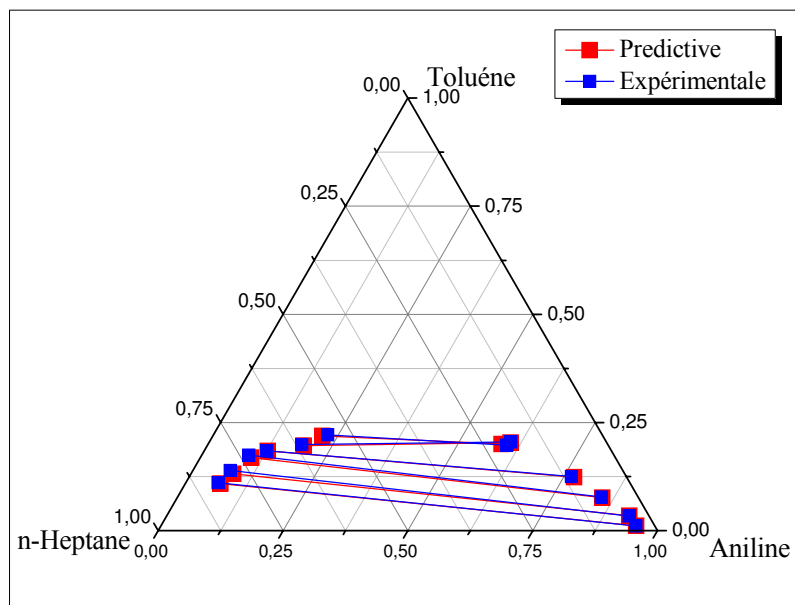


Figure (6.17): comparaison les droites d'équilibre (méthode exacte+UNIQUAC),

Les valeurs de RMSD obtenus en utilisant les techniques précédentes sont montrés dans le tableau ci-dessous, il doit être noté que les valeurs de RMSD qui sont obtenus en utilisant l'algorithme génétique sont meilleures que ceux obtenus en utilisant les autres technique.



## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

Technique	Méthode	<i>NRTL</i>	<i>UNIQUAC</i>
<i>GA</i>	ME	0.0091	0.005
	MD1	0.0247	0.0102
	MD2	0.0533	0.0420
<i>ASPEN PLUS</i>	ME	0.0491	0.0386
	MD1	0.0626	0.0675
	MD2	0.0755	0.0663
<i>HYSYS</i>	ME	0.0278	0.0172
	MD1	0.0593	0.0534
	MD2	0.0699	0.0577
<i>CHEMCAD</i>	ME	0.0547	0.0430
	MD1	0.0672	0.0517
	MD2	0.0861	0.0771
<i>DICHEMA</i>	ME	0.0460	-
	MD1	0.0625	-
	MD2	0.0756	-
<i>Nelder-Mead</i>	ME	0.0989	0.0701
	MD1	0.1177	0.1152
	MD2	0.1198	0.1175

**Tableau (6.23):** valeurs de RMSD pour différentes techniques et modèles.

### 6.3.1.2.3 Validation de modèle

Pour confirmer notre modèle et l'efficacité de l'algorithme génétique utilisé, ainsi les opérateurs de notre algorithme ont exploité d'autres systèmes ternaires ces systèmes sont montrés dans le tableau (6.24), ainsi que leurs références.

N°	Système	Température	Référence
1	n-hexane (1)+xylène(2)+sulfolane(3)	35°C	[68]
2	n-Hexane(1)+toluène(2)+sulfolane(3)	35°C	[68]
3	cyclohexane(1)+ <i>p</i> -xylène (2)+sulfolane(3)	35°C	[68]
4	n-hexane (1)+benzène(2)+sulfolane(3)	25°C	[69]
5	n-Octane(1)+benzène(2)+sulfolane(3)	25°C	[69]
6	n-Octane(1)+toluène(2)+sulfolane(3)	25°C	[69]
7	n-Octane(1)+xylène(2)+sulfolane(3)	25°C	[69]
8	décane(1)+octylbenzène(2)+sulfolane(3),	50°C	[70]

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

9	dodécane(1)+ octylbenzène(2)+sulfolane(3)	50°C	[70]
10	tétradécane(1)+ octylbenzène(2)+sulfolane(3)	50°C	[70]
11	Méthanol (1)+diphénylamine (2)+cyclohexane (3)	50°C	[56]
12	n-Octane (1)+m-xylène (2)+ Diméthylsulfoxyde (3)	25°C	[71]
13	n-Octane (1)+m-xylène(2)+ Diméthylsulfoxyde (3)	30°C	[71]
14	cyclohexane (1) + toluène (2) + Ethylène carbonate (3)	40°C	[71]
15	cyclohexane (1)+m-xylène(2)+Ethylène carbonate(3)	40°C	[71]
16	n-heptane (1) + toluène (2) + Ethylène carbonate (3)	40°C	[71]
17	n-heptane (1) + m-xylène (2) + Ethylène carbonate (3)	40°C	[71]
18	n-octane (1) + toluène (2) + Ethylène carbonate (3)	40°C	[71]
19	heptane (1) + m-xylène (2) + N- formylmorpholine (3)	25°C	[72]

**Tableau (6.24):** liste des systèmes ternaires étudiés avec leurs références

L'application de GA sur ces systèmes est résumée dans les tableaux 6.25 et 6.26, ces tableaux montrent les valeurs de **RMSD** et les paramètres d'interactions obtenus pour les différents systèmes ternaires. On constate que les valeurs de **RMSD** évaluées avec notre modèle et GA sont moindres que ceux rapportés dans la littérature ; 0-80% mieux pour ternaire. Ceci clairement signifie que les paramètres obtenus en utilisant GA plus exactement que ceux rapportés dans la littérature. On note que les paramètres d'interactions binaires référés sont utilisés dans notre modèle (méthode exacte) et comparés avec ceux obtenus par GA.

Système	Les paramètres d'interactions Aij (cal/mole)						RMSD (ce travail)	RMSD (référence)
	A12	A21	A13	A31	A23	A32		
1	1016.4	-600.7	1693.2	1941.9	1572.8	976.3	0.00101	0.01150
2	958.2	1002.5	1255.9	-364.0	465.6	179.3	0.02470	0.03930
3	745	-481.4	1534.9	1958.4	1640.8	810	0.00122	0.04800
4	612	869.2	1211.9	244.7	668.2	1471.6	0.02019	0.06480
5	2184.5	2291.2	-221.3	-447.5	-323.3	2911.4	0.00670	0.07530
6	963.5	967.9	1579.4	960.8	-286.8	95.60	0.07480	0.00230
7	563.8	525.2	1170.8	-586.7	638.5	-355.5	0.00350	0.00410
8	723.8	1217	2408.2	1968.7	107.1	1235.6	0.00840	0.03410
9	-91.3	121.4	2241	2151.7	872.7	1721.4	0.00140	0.02400
10	392.4	681.9	2106.1	2015.7	-127.8	1124.3	0.03500	0.06100
11	855.7	72.9	115.2	2210.7	1019.2	-523.8	0.01210	0.02200
12	226.2	-801.3	1926.8	2180.1	879.8	-66.7	0.00420	0.01300
13	28.3	654.8	2207.3	1204.6	768.3	210.3	0.00530	0.00810
14	187.4	-658.1	2105.5	1004.6	902.8	48.4	0.00102	0.01230
15	-485.2	167.1	1803.9	2185.2	287.0	-630.8	0.00110	0.00740
16	327.1	872.0	968.7	2315.3	625.4	2085.1	0.00650	0.05400
17	278.9	-38.6	2047.2	1732.7	817.0	783.2	0.00520	0.09200
18	-43.8	806.4	2321.0	2054.3	168.5	862.7	0.00390	0.01700
19	1022.8	357.3	2181.5	1130.4	-32.8	937.9	0.00440	0.02240

**Tableau (6.25):** les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes référés (NRTL + méthode exacte)

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

Système	Les paramètres d'interactions Aij (cal/mole)						RMSD (ce travail)	RMSD (référence)
	A12	A21	A13	A31	A23	A32		
1	1501	-196	985.9	690.4	926.4	50.00	0.00102	0.0081
2	659.1	-104.2	857.6	1048.2	1659.6	184.4	0.00278	0.0042
3	91.1	173.4	1164	-135.1	1183.2	-17.2	0.01040	0.0029
4	1545.2	303.9	1143.4	584.1	1481	666.7	0.00020	0.0529
5	-481.1	377.2	734.5	677.7	772.4	1030.3	0.00140	0.0078
6	-583.8	341.8	399	1105.7	1673.1	1447.1	0.00210	0.0013
7	510.3	-88.90	789.1	1210	1022.3	721.4	0.00150	0.0022
8	148.2	-725.1	1971.4	2088.0	1054.8	468.3	0.00860	0.0413
9	-234.2	627.7	2203.8	2114.2	257.1	2104.1	0.00100	0.0040
10	-18.2	912.4	1875.5	2225.3	-685.0	1824.1	0.00430	0.0150
11	147.6	467.1	147.8	1384.1	1873.7	1271.9	0.00120	0.0102
12	1024.3	604.8	2381.2	927.8	1005.7	2171.3	0.00670	0.0270
13	152.1	-536.4	1272.7	2113.9	791.2	-257.2	0.00820	0.0052
14	-210.5	844.2	1916.7	2308.1	-68.2	1057.0	0.00360	0.0214
15	1472.1	751.3	2413.7	2073.0	759.6	-460.4	0.00480	0.0370
16	234.5	1482.4	1725.1	1029.7	-476.1	107.2	0.00100	0.0082
17	-581.7	392.5	1717.4	2108.1	-329.7	1024.3	0.00210	0.0063
18	150.7	-573.2	1641.7	2471.5	381.1	77.4	0.00490	0.0102
19	471.9	982.1	2407.1	2076.9	861.7	-189.4	0.00520	0.0077

**Tableau (6.26):** les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes référés (UNQUAC+méthode exacte).

### 6.3.2 Prédiction de l'équilibre liquide-liquide par des modèles semi prédictive (thermodynamique)

#### 6.3.2.1 Calcul des paramètres d'interaction pour le système (n-Heptane+Toluène+Aniline)

##### 6.3.2.1.1. Application de l'algorithme génétique

L'application de GA a été étudiée sur l'extraction de notre système et quelques systèmes comme le montre le tableau au dessous pour déterminer les paramètres d'interactions, donc comme la partie précédente on étudié l'effet de la bonde, la taille de la population et la génération sur ces paramètres ainsi le calcul de valeurs de RMSD (**Root Mean Square Déviation**) a été réalisé pour conformer la robuste de GA.

##### A/ L'effet de la taille de l'espace de recherche

Après la minimisation de la fonction objective à l'aide de AG pour chaque bonde (intervalle), l'effet de la taille de l'espace de recherche sur les paramètres d'interaction et des valeurs de RMSD est indiqué dans les tableaux : (6.27) et (6.28). On voit que la valeur de RMSD changé légèrement après la limite de [-1000,+2000] pour l'NRTL et [-1000,+1000] pour

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

l'UNQUAC. Les valeurs plus basses des ces évaluation donné les paramètres d'interaction optimales au bord ces intervalles. Dans cette deuxième partie de simulation nous avons choisi les deux bondes (-1000; +2000) et (-1000; +1000) comme limites inférieures et supérieures pour notre évaluation dans les modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC respectivement car la valeur de RMSD est plus base dans ces intervalles.

Espace de recherche		Paramètres d'interactions (cal/mole)						RMSD
Min	Max	A12	A21	A13	A31	A23	A32	
-200	+200	-118.765	-79.741	-163.020	129.272	-89.291	-143.509	0.266
-500	+500	-439.779	-467.654	-33.574	-123.898	-451.12	472.286	0.259
-1000	+1000	-625.306	287.816	937.261	986.868	-150.498	-571.397	0.052
-1000	+2000	-171.5	-1000	1187.6	1239.2	03.60	-874.80	0.020
-1500	+2500	117.6	-512.5	1854.9	1094.8	-1068.5	-139.20	0.0452
-2000	+3000	1368.5	-375.2	1164.2	1294.1	-1088.3	633.6	0.0426
-2500	+3500	2689.8	-56.00	227.9	1930.8	-743.4	-64.10	0.0951
-3000	+4000	2581.9	-866.4	602.8	2422.6	-724.5	975.6	0.0416

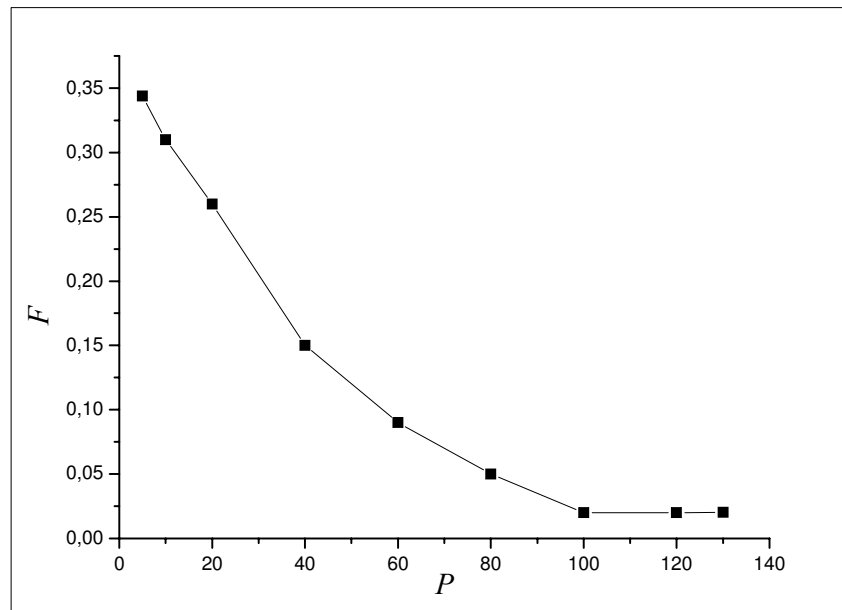
**Tableau (6.27):** l'effet de l'espace de recherche (bonde) sur la valeur de RMSD, de système n-heptane(1)+toluène(2)+aniline(3) à 20°C, (NRTL)

Espace de recherche		Paramètres d'interactions (cal/mole)						RMSD
Min	Max	A12	A21	A13	A31	A23	A32	
-200	+200	-99.2	187.3	22.7	88.02	189.2	178.33	0.186
-500	+500	230.1	-33.88	458.3	398.10	-77.9	134.10	0.089
-1000	+1000	388.7	-263.5	985.2	877.01	766.3	-38.12	0.0165
-1000	+2000	-23.8	236.7	1875.3	1744.2	-346.7	1230.9	0.029
-1500	+2500	122.2	1587.3	2010.8	1879.7	867.1	-565.03	0.042
-2000	+3000	798.12	278.7	2788.2	1985.9	1123.6	1792.1	0.059
-2500	+3500	887.2	474.2	2826.7	2235.3	210.7	-122.42	0.078
-3000	+4000	989.08	87.8	2987.8	2012.1	873.8	986.05	0.092

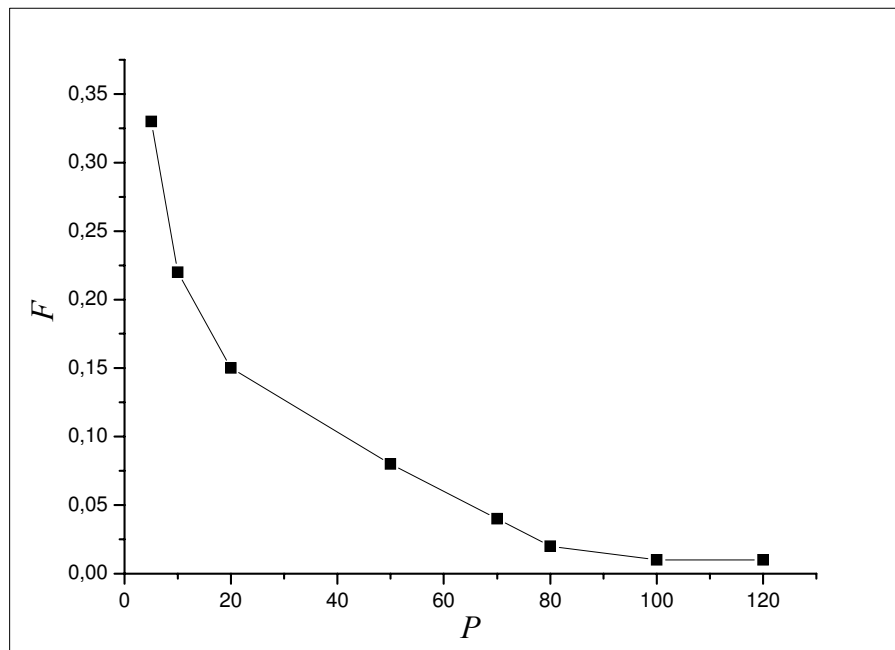
**Tableau (6.28):** l'effet de l'espace de recherche (bonde) sur la valeur de RMSD, de système n-heptane(1)+toluène(2)+aniline(3) à 20°C, (uniquac)

### B/ L'effet de taille de population

L'effet de taille de population sur la valeur absolue de fonction objective est montré dans figures : (6.18) et (6.19). On l'observe que la taille de population de 100 est suffisamment pour donner le bon ensemble de paramètres pour les deux modèles thermodynamiques.



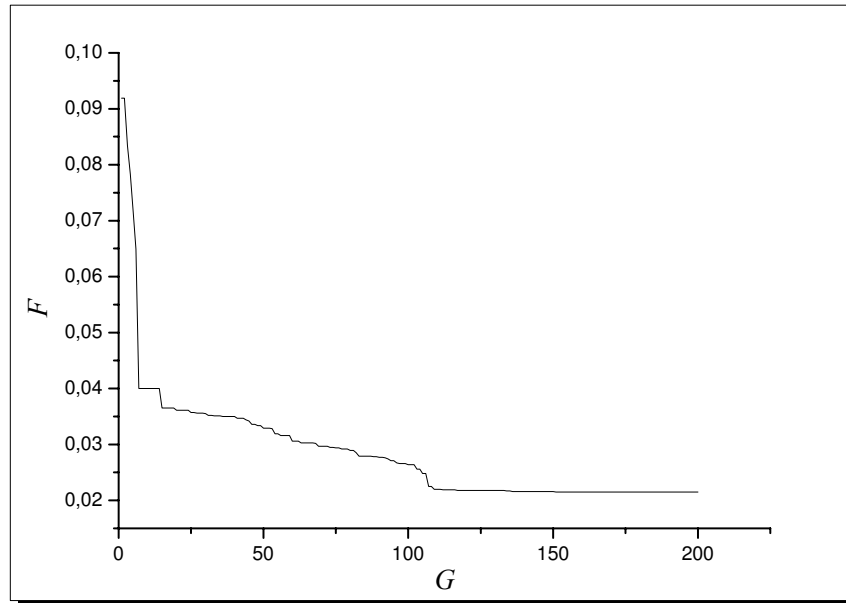
**Figure (6.18):** l'effet de population sur la fonction objective(NRTL)



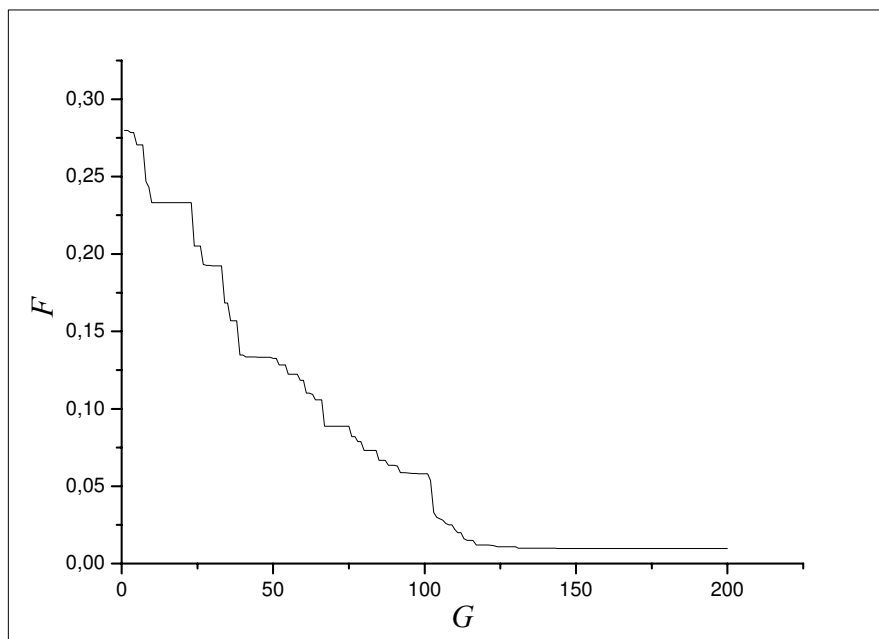
**Figure (6.19):** l'effet de population sur la fonction objective (UNIQUAC)

### C/ Nombre maximum des générations, $G_{\max}$

Le changement de la valeur absolue de fonction objective en fonction du nombre de génération est montré dans les figures : (6.20) et (6.21). On l'observe que 200<sup>ème</sup> génération est suffisante pour donner un ensemble de paramètres très bon.



**Figure (6.20):** l'effet de génération sur la fonction objective (NRTL)



**Figure (6.21):** l'effet de génération sur la fonction objective (UNIQUAC)

**D/ L'effet de méthode de sélection :**

Le tableau (6.29) montre l'effet de différentes méthodes de sélection et la probabilité de sélection sur la détermination des paramètres d'interactions, on voit que la méthode de classement par Rang (Rankine) donnée des valeurs de RMSD moins que les autres méthodes de sélection.

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

Probabilité de sélection	Méthode de sélection	NRTL	UNIQUAC
0.04	Roulette	0.077	0.065
	Tournois	0.187	0.124
	rankin	0.035	0.033
0.06	Roulette	0.053	0.049
	Tournois	0.083	0.086
	rankin	0.028	0.024
0.08	Roulette	0.031	0.037
	Tournois	0.047	0.054
	rankin	0.020	0.0165

**Tableau (6.29):** effet de la méthode de sélection et la probabilité de sélection sur RMSD

### E/ L'effet de probabilité de croisement et mutation :

Les tableaux : (6.30) et (6.31) montrant l'effet de probabilité sur la valeur de RMSD et par conséquent les valeurs des paramètres d'interactions de notre système ternaire. On voit que les probabilités 0.8 et 0.01 de croisement et mutation respectivement donne des meilleurs paramètres d'interaction, il faut noter que ces deux effets appliquent avec la troisième méthode de sélection (classement par Rang ) et une probabilité de sélection égale 0.08.

Probabilité de croisement	NRTL	UNIQUAC
0.4	0.158	0.116
0.5	0.0915	0.085
0.6	0.0332	0.029
0.8	0.020	0.0165

**Tableau (6.30):** effet de probabilité de croisement sur la valeur de RMSD.

Probabilité de mutation	NRTL	UNIQUAC
0.01	0.020	0.0165
0.04	0.0371	0.028
0.07	0.0820	0.077
0.1	0.1171	0.085

**Tableau (6.31):** effet de probabilité de mutation sur la valeur de RMSD.

### 6.3.2.2 Paramètres à suivre-les droites d'équilibre

Les tableaux : (6.32) et (6.33), sont présentes les données d'équilibre qui sont obtenus expérimentalement et de celles obtenus par l'étude prédictive qui basée sur la détermination des paramètres d'interaction par les techniques précédents, on note que pour GA on utilise

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

les meilleures conditions. On observe aussi que GA montre une bonne concordance avec les données expérimentales par rapport les autres techniques produit des prévisions moins que GA.

binodal	Technique	phase Raffinat			Phase Extrait		
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	EXPERIMENTAL	0.8245	0.1108	0.0647	0.0377	0.0106	0.9517
	GA	0.8465	0.0808	0.0726	0.0559	0.0425	0.9016
	ASPEN PLUS	0.7700	0.0220	0.2080	0.1357	0.0022	0.8621
	HSYSY	0.7850	0.0450	0.1700	0.114	0.005	0.8810
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.7124	0.0548	0.2328	0.1320	0.0025	0.8655
	CHEMCAD	0.7024	0.0201	0.2775	0.052	0.0074	0.9406
2	EXPERIMENTAL	0.7865	0.1393	0.0742	0.0404	0.0335	0.9261
	GA	0.8022	0.1097	0.0880	0.0664	0.0656	0.8680
	ASPEN PLUS	0.7210	0.0652	0.1425	0.1758	0.0082	0.8160
	HSYSY	0.7450	0.0870	0.1680	0.1448	0.0102	0.8450
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.6571	0.0767	0.2662	0.1510	0.0056	0.8434
	CHEMCAD	0.6691	0.0647	0.2662	0.0706	0.0093	0.9201
3	EXPERIMENTAL	0.7313	0.1746	0.0941	0.0735	0.0773	0.8492
	GA	0.7347	0.1492	0.1161	0.0885	0.1040	0.8076
	ASPEN PLUS	0.6980	0.0921	0.2099	0.2252	0.0182	0.7566
	HSYSY	0.7120	0.1020	0.1860	0.196	0.0195	0.7845
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.6087	0.1052	0.2861	0.1850	0.0090	0.8060
	CHEMCAD	0.6061	0.0928	0.3011	0.1021	0.0111	0.8868
4	EXPERIMENTAL	0.6900	0.1850	0.1250	0.1098	0.1247	0.7655
	GA	0.683	0.1755	0.1415	0.1108	0.1338	0.7554
	ASPEN PLUS	0.6120	0.1100	0.2780	0.2725	0.0750	0.6525
	HSYSY	0.6240	0.1365	0.2395	0.2155	0.086	0.6985
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.5530	0.1125	0.3345	0.1908	0.1138	0.6954
	CHEMCAD	0.5514	0.1051	0.3435	0.1357	0.0253	0.8390
5	EXPERIMENTAL	0.6127	0.1990	0.1883	0.1915	0.2049	0.6036
	GA	0.5854	0.2150	0.1996	0.1663	0.1851	0.6485
	ASPEN PLUS	0.5134	0.1300	0.3566	0.4258	0.1120	0.4622
	HSYSY	0.5031	0.1620	0.3349	0.3347	0.1503	0.5150
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.4664	0.1480	0.3856	0.2663	0.1321	0.6016
	CHEMCAD	0.5147	0.1154	0.3699	0.1753	0.0801	0.7446
6	EXPERIMENTAL	0.5500	0.2213	0.2287	0.2027	0.1979	0.5994
	GA	0.5615	0.2226	0.2159	0.1825	0.1960	0.6215
	ASPEN PLUS	0.4547	0.1840	0.3613	0.4378	0.1502	0.4120
	HSYSY	0.4651	0.1988	0.3361	0.3026	0.2133	0.4841
	DECHEMA	-	-	-	-	-	-
	NELDER-MEAD	0.4010	0.1846	0.4144	0.3805	0.1566	0.4629
	CHEMCAD	0.4381	0.1301	0.4318	0.2547	0.1170	0.6283

**Tableau (6.32):** comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane (1)+toluène (2)+aniline (3) a 20°C (UNIQUAC)



## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

binodal	Technique	phase Raffinat			Phase Extrait		
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	EXPERIMENTAL	0.8245	0.1108	0.0647	0.0377	0.0106	0.9517
	GA	0.7947	0.1108	0.1274	0.0567	0.0429	0.9004
	ASPEN PLUS	0.7102	0.0051	0,2848	0,2124	0.0065	0.7811
	HSYSY	0.7320	0.0220	0,246	0,101	0.066	0.8330
	DECHEMA	0.7560	0.0120	0,232	0,1054	0.033	0.8616
	NELDER-MEAD	0.6921	0.0358	0.2721	0.1240	0.0074	0.8686
	CHEMCAD	0.7015	0.0551	0.2434	0.0820	0.0048	0.9132
2	EXPERIMENTAL	0.7865	0.1393	0.0742	0.0404	0.0335	0.9261
	GA	0.7596	0.1091	0.1313	0.0633	0.0634	0.8732
	ASPEN PLUS	0.6321	0.0127	0,3552	0,271	0.0087	0.7203
	HSYSY	0.6610	0.0531	0,2859	0,1989	0.0110	0.7901
	DECHEMA	0.6842	0.0445	0,2713	0,1207	0.0671	0.8122
	NELDER-MEAD	0.6358	0.0874	0.2768	0.1590	0.0117	0.8293
	CHEMCAD	0.6541	0.0847	0.2612	0.0906	0.0085	0.9009
3	EXPERIMENTAL	0.7313	0.1746	0.0941	0.0735	0.0773	0.8492
	GA	0.7111	0.1531	0.1358	0.0773	0.0974	0.8253
	ASPEN PLUS	0.6010	0.0910	0,308	0,3468	0.0120	0.6412
	HSYSY	0.5951	0.1120	0,2929	0,2179	0.0561	0.7260
	DECHEMA	0.6530	0.1052	0,2418	0,1691	0.0882	0.7427
	NELDER-MEAD	0.5871	0.1175	0.2954	0.1740	0.0570	0.7690
	CHEMCAD	0.5881	0.1058	0.3061	0.1251	0.0101	0.8648
4	EXPERIMENTAL	0.6900	0.1850	0.1250	0.1098	0.1247	0.7655
	GA	0.6803	0.1820	0.1377	0.0929	0.1251	0.7820
	ASPEN PLUS	0.5321	0.1070	0,3609	0,3494	0.0612	0.5894
	HSYSY	0.5570	0.1510	0,2920	0,2652	0.0870	0.6478
	DECHEMA	0.6102	0.1322	0,2576	0,2158	0.0982	0.6860
	NELDER-MEAD	0.5283	0.1321	0.3396	0.2018	0.0838	0.7144
	CHEMCAD	0.5171	0.1141	0.3688	0.1651	0.0371	0.7978
5	EXPERIMENTAL	0.6127	0.1990	0.1883	0.1915	0.2049	0.6036
	GA	0.6445	0.2172	0.1378	0.1792	0.1872	0.6340
	ASPEN PLUS	0.4233	0.1371	0,4396	0,4016	0.1003	0.4981
	HSYSY	0.5103	0.1750	0,3147	0,3242	0.1258	0.5500
	DECHEMA	0.5611	0.1560	0,2829	0,2265	0.1502	0.6233
	NELDER-MEAD	0.4458	0.1671	0.3871	0.2463	0.1151	0.6386
	CHEMCAD	0.4408	0.1554	0.4038	0.1824	0.0941	0.7235
6	EXPERIMENTAL	0.5500	0.2213	0.2287	0.2027	0.1979	0.5994
	GA	0.6313	0.2262	0.1406	0.1836	0.1947	0.6236
	ASPEN PLUS	0.3121	0.1601	0,5278	0,4547	0.1287	0.4166
	HSYSY	0.4021	0.2411	0,3568	0,3401	0.1608	0.4991
	DECHEMA	0.4698	0.1914	0,3388	0,2546	0.2217	0.5237
	NELDER-MEAD	0.3869	0.3871	0.3920	0.3451	0.1366	0.5183
	CHEMCAD	0.4248	0.1714	0.4038	0.2574	0.1040	0.6386

**Tableau (6.33):** comparaison entre les données d'équilibre expérimentale et prédictive du système n-heptane (1)+toluène (2)+aniline (3) a 20°C (NRTL).

En traçant tous ces résultats mesurés expérimentalement et calculés dans les figures suivantes:

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

Les LLE de notre système sont montrés dans les figures au dessous. On voit que une bonne concordance entre les points expérimentaux et calculés obtenus par différents modèles.

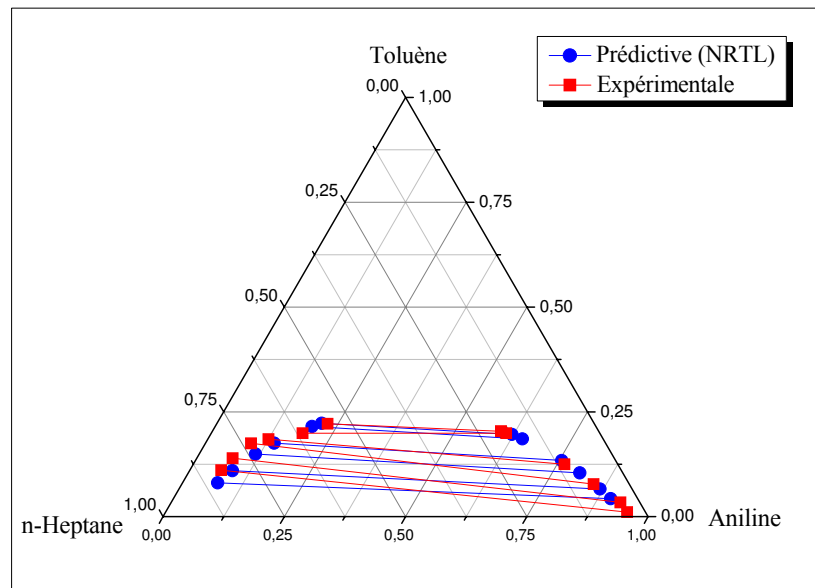


Figure (6.22): comparaison les droites d'équilibre (NRTL),

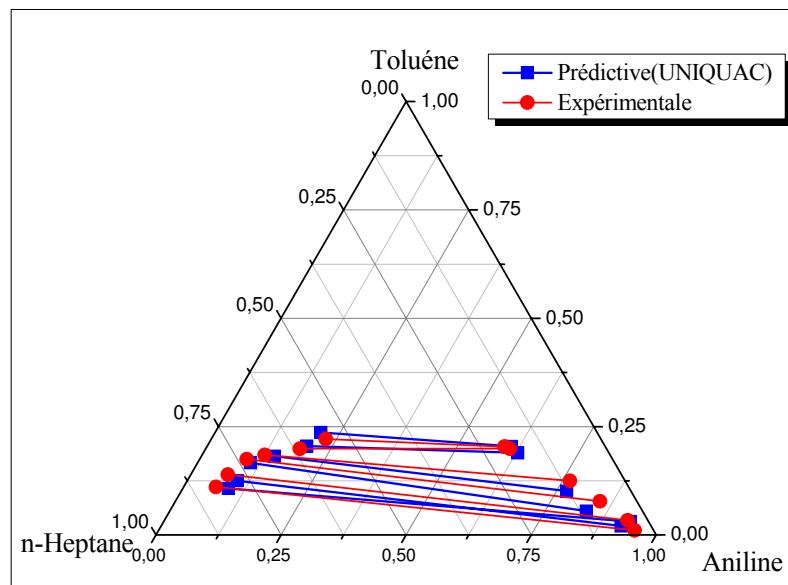


Figure (6.23): comparaison les droites d'équilibre (UNIQUAC),

Les valeurs de RMSD obtenus en utilisant les techniques précédents sont montrés dans le tableau au dessous, il doit être noté que les valeurs de RMSD qui sont obtenus en utilisant l'algorithme génétique sont meilleures que ceux obtenus en utilisant les autres technique.

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

Technique	NRTL	UNIQUAC
GA	0.020	0.0165
ASPEN PLUS	0.1779	0.1149
HYSYS	0.1167	0.0819
CHEMCAD	0.1135	0.1112
DICHEMA	0.0881	-
NELDER-MEAD	0.1184	0.1151

**Tableau (6.34):** valeurs de RMSD pour différentes techniques et modèles thermodynamiques.

### 6.3.2.2 Validité du modèle

Comme la partie précédente on applique l'algorithme génétique utilisé à une liste des systèmes ternaires ce système est décrit en tableau (6.24), les tableaux : (6.35) et (6.36) montrent les valeurs de paramètres d'interactions obtenus par GA, ainsi une comparaison simple des valeurs de RMSD montre que les valeurs de ces paramètres est mieux que celles référés.

Système	Les paramètres d'interactions $A_{ij}$ (cal/mole)						RMSD (ce travail)	RMSD (référence)
	A12	A21	A13	A31	A23	A32		
1	-128.6	1772.2	2268.7	2031.2	1342.3	2343	0.006	0.01603
2	1123.7	1123.2	2050.5	2458.6	412.4	2200.6	0.015	0.01585
3	-610	2190.6	2575	2285.9	191.2	1983.7	0.010	0.01005
4	2021.7	220.6	2630.6	2493.9	12.9	966.3	0.060	0.0059
5	-820.5	1308.4	2807.7	2686.4	-92.2	358.9	0.010	0.0063
6	123.88	-125.3	1986.3	1655.4	-155.1	180.5	0.0095	0.0043
7	-233	23.5	1877	2045	179.3	831.08	0.010	0.0055
8	-218.7	1107	2566.3	2709.4	313.2	2561.3	0.0032	0.1512
9	10.7	738.8	2630	2827.9	324.6	2563.5	0.0039	0.1414
10	818.4	-141	2625.6	2782.7	347.5	2573.1	0.011	0.3418
11	1310.4	-237.9	423.3	1209.7	1712.2	422.7	0.030	0.0047
12	-587.4	-317.9	1548.3	1317.1	1745.7	1776.8	0.007	0.0115
13	470.7	-280.4	1894	1462.1	707	1588.2	0.0179	0.0393
14	-933.5	216.3	1867.6	-51.9	1815.4	-800	0.042	0.0648
15	1521.9	1460.3	314.8	1596.9	-269.2	1882	0.055	0.061
16	-138.7	-963.2	225.5	1803.7	261.1	1487.8	0.043	0.060
17	1120.7	-594	1811.5	1031	521.1	1911.8	0.010	0.085
18	-584.6	-680	438	1115	339.1	1477.5	0.010	0.013
19	769.6	59.2	1362.8	1360.8	103	1614.7	0.034	0.0104

**Tableau (6.35):** les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes référés (NRTL).

## Chapitre 6 : Résultats et interprétations

---

Système	Les paramètres d'interactions Aij (cal/mole)						RMSD (ce travail)	RMSD (référence)
	A12	A21	A13	A31	A23	A32		
1	218.2	-985.1	1968.7	1045.6	875.2	-258.4	0.0032	0.01219
2	-568.5	56.2	2125.7	1671.5	365.8	691.6	0.0078	0.02037
3	122.1	91.8	2158	1368.1	-85.4	1070.7	0.0210	0.01063
4	1081.2	150.2	1802.5	2105.8	182.1	-876.4	0.0180	-
5	741.4	402.1	1187.6	2366.1	-173.2	698.6	0.023	-
6	32.48	-532.4	2146.5	985.7	502.8	-210.2	0.0045	-
7	-187.6	541.4	1077.3	1825	-213.3	56.8	0.0081	-
8	785.4	1018	2206.3	2045.1	-458.6	1411.7	0.0551	0.1843
9	-111.5	428.7	1960	2207.9	-56.6	1230.5	0.0175	0.0924
10	687.2	264.2	2135.7	1832.1	-473.4	973.6	0.0631	0.2196
11	1207.2	351.7	986.7	1109.3	1305.9	-252.1	0.0057	0.0042
12	812.9	-107.3	1789.2	2302.2	1053.6	-187.4	0.0043	0.0430
13	-631.7	471.3	2194.2	1624.7	233.5	958.3	0.0018	0.0360
14	-19.6	137.9	1203.1	-401.6	2137.1	921.8	0.0731	0.1450
15	783.2	131.8	589.1	1006.9	122.7	760.1	0.0154	0.0750
16	-712.5	273.4	1451.7	2134.2	-182.6	864.3	0.0087	0.0310
17	735.4	-129.3	2012.4	1821.3	89.5	824.9	0.0098	0.0740
18	18.6	-223.1	1537.2	2015.7	-749.2	1477.5	0.0048	0.0340
19	381.4	-183.1	2251.3	1871.2	943.7	1347.1	0.0294	0.1321

**Tableau (6.36):** les valeurs de paramètres d'interactions et RMSD des systèmes référés (UNIQUEAC).

## Nomenclature de chapitre 6

---

A1, B1	coefficients de corrélation de Othmer- Tobias	(-)
A2, B2	coefficients de corrélation de Hand	(-)
$A_{ij}$	Paramètre d'interaction binaire	(cal/mole)
$F$	Fonction objective	(-)
$D$	Coefficient de distribution	(-)
$R^2$	facteur de corrélation	(-)
Gmax	Génération maximale	(-)
$n$	Indice de réfraction	(-)
$N_C$	nombre de constituants	(-)
$P$	pression opératoire	(Atm)
$P$	La taille de population	(-)
$x,y$	Fraction molaire de Bulk	(-)
$x',y'$	Fraction molaire de l'interface	(-)
$S$	la sélectivité	(-)
$\beta$	Facteur de séparation	(-)
ME	Méthode Exacte	(-)
MD1	Première approximation de la méthode directe	(-)
MD2	Deuxième approximation de la méthode directe	(-)
RMSD	Root Mean Square Deviation	

## *Conclusion générale et perspectives*

-----

---

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

Dans ce travail, des mesures expérimentales et des études prédictives ont été effectuées pour comprendre le comportement d'équilibre de phase du système n-Heptanes/Toluène/Aniline, l'étude de l'équilibre liquide-liquide de ce système a été abordée dans l'objectif de répondre à des besoins industriels spécifiques d'une part, et d'autre part, pour appréhender le comportement de ce type de systèmes (Aliphatique/Aromatique) afin de mieux caractériser leur comportement thermodynamique.

La génération de données expérimentales d'équilibres est très importante au niveau de l'étude de ELL car elles permettent d'optimiser le fonctionnement des procédés impliqués. Par ailleurs, les modèles thermodynamiques de représentation des équilibres entre phases doivent être aussi précis que possible pour avoir une bonne qualité d'interpolation, dans ce travail d'après les calculs des erreurs, expérimentales on peut confirmer que l'ensembles des ces données expérimentaux sont très acceptable et on peut utilisé ces résultats pour la simulation, cette confirmation est assurée par des corrélations tels que : *Othmer-Tobias* et *Hand*.

Deux types de modélisation ont été élaborés pour la prédiction de l'équilibre de notre système, l'une basé sur la résolution des équations de Maxwell-Stefan qui sont couplés avec les équations de l'équilibre, l'autre basé sur les modèles thermodynamiques.

Au niveau de l'optimisation de ce procédé (Extraction liquide-liquide), Un algorithme génétique, qui est une méthode rechercher basée structurée d'optimisation, a été appliqué pour estimer les paramètres d'interaction de notre système, la détermination de ces paramètres optimaux ainsi que l'optimisation du procédé de séparation ont été réalisées par l'application stricte des algorithmes génétique qui couplé avec la méthode de Newton Raphson. Les résultats obtenus de l'application de ces méthodes sur le problème de l'équilibre liquide-liquide montrent la validité de l'algorithme génétique utilisé car ces résultats représentent entre 1 et 10 % d'écart par rapport aux valeurs expérimentales

**Les conclusions suivantes sont faites basé sur les résultats de cette thèse :**

**Partie expérimentale :**

- En ce manuscrit, une nouvelle procédure expérimentale a été utilisée avec succès pour étudier l'équilibre liquide-liquide du système ternaire(n-heptane+toluène+aniline) à 20°C et par conséquence des nouvelles données expérimentales sont fournies ;

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

- le calcul des paramètres a suivi de l'extraction liquide-liquide (facteur de séparation et coefficient de distribution), montre que on peut considéré l'aniline comme un meilleur solvant organique pour la séparation des composés aromatique du l'aliphatiques ;
- La détermination expérimentale du point critique a été fait avec succès ;
- La récupération de l'aniline après la séparation est possible et simple (par la distillation) ;
- Le calcul des erreurs expérimentales montre que les résultats sont très acceptables.

### Partie de Modélisation :

- Deux modèles de coefficient d'activité, UNIQUAC et NRTL, également ont été employés avec succès pour calculer les coefficients d'activités ;
- deux modèles mathématiques basés sur la résolution des équations de Maxwell-stefan sont développés pour la prédiction de l'équilibre liquide-liquide de notre système ternaire;
- Les différents facteurs de ce modèle ont été vérifiés par des exercices simples dans la littérature ;
- Dans cette thèse on a exploré l'utilisation de l'algorithme génétique à fin d'estimer les paramètres d'interactions de notre système pour l'extraction liquide-liquide, le choix des conditions de fonctionnement de AG est recommandé pour déterminer ces paramètres optimaux. Dans ce travail on trouve que, les meilleures conditions de fonctionnement de GA sont :

La taille de l'espace de recherche	[-1000, +2000]
La taille de population	100
La génération maximale	200
Probabilité de sélection	0.08
Probabilité de mutation	0.01
Probabilité de croisement	0.8
Méthode de sélection	Classement par range

- Les paramètres d'interactions de notre système ternaire qui sont obtenus dans ce travail est comparais avec celles qui obtenus à l'aide de trois simulateurs (ASPEN PLUS, CHEMCAD et HYSYS), la collection des équilibres liquide-liquide, liquide-vapeur ( DICHIMA) et l'algorithme de NELDER-MEAD dans même conditions opératoires, les différents résultats obtenus sont comparais avec celles expérimentales,



---

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

GA montre une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et calculés qui obtenus par différents techniques ;

- L'application de différents modèles avec l'algorithme génétique pour des autres systèmes ternaires qui sont décrits dans la littérature, générés des nouveaux paramètres d'interactions binaires de ces systèmes étudiés, car les valeurs de RMSD qui sont obtenus moins que dans la littérature.

### **Propositions d'améliorations**

#### **Au niveau de l'étude expérimentale :**

- la méthode d'analyse dans ce travail est basée sur le réfractomètre, comme une proposition pour améliorer ce type des travaux on peut utilisé la chromatographie cet dernier est une technique simple, rapide et efficace ;
- Au niveau de le choix de solvant, on peut utilisé d'autres types des solvants comme les solvant ioniques tels que : [mebupy]BF<sub>4</sub>, [mebupy]CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>, [bmim]BF<sub>4</sub> et ...etc ;
- étude l'effet de la température sur l'équilibre liquide-liquide de notre système.

#### **Au niveau de l'étude de modélisation :**

- application de notre modèle a l'équilibre liquide-liquide ou liquide-vapeur de système quaternaire;
- développer notre modèle pour l'étude de l'effet de sel sur les équilibres liquide-liquide ;
- dans cette thèse, la détermination des coefficients de diffusion a été basée sur l'équation de Stokes-Einstein comme une proposition pour améliorer ce travail on peut ajouter une étude prédictive pour la prédiction de ces coefficients (travaux de *Hans-Jörg Bart*) ;
- malgré l'efficacité de la méthode de Newton-Raphson pour la résolution des systèmes non linéaires, mais le besoin des valeurs initiales est diminué cette efficacité comme proposition on peut changé cette méthode itérative par une autre méthode itérative tel que la méthode de l'homotopie qui ne besoin pas les valeurs initiales pour convergée.

## *Annexes*



## Annexe A :

### A.1. Mélanges initiaux pour l'étude de l'équilibre liquide-liquide

$V_A$ (cm <sup>3</sup> )	$V_B$ (cm <sup>3</sup> )	$m_A$ (g)	$m_B$ (g)	$x_A$ *100	n
0	01	0	6.840	0	1.387
0.5	20	0.433	13.680	3.07	1.390
1	20	0.866	13.680	5.95	1.392
1	15	0.866	10.260	7.78	1.393
1	10	0.866	6.840	11.24	1.396
1	05	0.866	3.420	20.20	1.403
1	04	0.866	2.736	24.04	1.407
1	03	0.866	2.052	29.67	1.413
1	02	0.866	1.368	38.76	1.420
2	02	1.732	1.368	55.87	1.439
2	01	1.732	0.684	71.69	1.455
3	01	2.598	0.684	79.16	1.464
4	01	3.464	0.684	83.51	1.470
5	01	4.330	0.684	86.36	1.475
5	0.5	4.330	0.342	92.68	1.484
5	0	4.330	0	100	1.495

**Tableau A.1 :** indice de réfraction de mélange binaire toluène n-heptane à 20°C

Mélange initiale								
$V_A$ (cm <sup>3</sup> )	$m_A$ (g)	$X_A \times 100$	$V_B$ (cm <sup>3</sup> )	$m_B$ (g)	$X_B \times 100$	$V_S$ (cm <sup>3</sup> )	$m_S$ (g)	$X_S \times 100$
05	4,33	7.34	50	34,2	58.00	20	20,44	34.66
07	6,062	9.99	50	34,2	56.34	20	20,44	33.67
10	8,66	13.68	50	34,2	54.03	20	20,44	32.29
12	10,392	15.98	50	34,2	52.59	20	20,44	31.34
15	12,99	19.21	50	34,2	50.57	20	20,44	30.22
12	10,392	20.24	30	20,52	39.96	20	20,44	39.85

**Tableaux A.2 :** mélanges initiaux de système ternaire n-heptane+toluène+aniline.

A.2. résultats de l'équilibre liquide liquide du système ternaire n-heptane+toluène+aniline à 20°C

RAFFINAT (R)							EXTRAIT (E)							
				Voir l'équation (3.7)	Voir l'équation (3.10)	Voir l'équation (3.3)	$m_A + m_B + m_S - m_R$	$m_A - X_A^* m_R$	$m_B - X_B^* m_R$	$m_S - X_S^* m_R$	$m_{A,E}/m_E$	$m_{B,E}/m_E$	$m_{S,E}/m_E$	$Y_A/(Y_A+Y_B)$
$m_R$ (g)	$m_c$ (g)	n21	$x_A \times 100$	$X_A \times 100$	$X_B \times 100$	$X_S \times 100$	$m_E$ (g)	$m_{A,E}$ (g)	$m_{B,E}$ (g)	$m_{S,E}$ (g)	$Y_A \times 100$	$Y_B \times 100$	$Y_S \times 100$	$y_A \times 100$
40.00	3.340	1.394	11	10.33	83.58	6.09	18.970	0.198	0.768	18.004	1.04	4.05	94.91	20.43
41.732	4.005	1.398	14	13.02	79.98	7.00	18.970	0.628	0.823	17.519	3.31	4.34	92.35	43.26
43.725	5.340	1.402	18	16.40	74.69	8.91	19.575	1.491	1.542	16.542	7.62	7.88	84.50	49.16
45.288	7.451	1.403	20	17.60	71.40	12.00	19.744	2.421	2.137	15.006	12.26	11.74	76.00	51.08
47.752	11.784	1.406	23	18.86	63.14	18.00	19.878	3.984	4.049	11.845	20.04	20.37	59.59	49.59
26.712	8.049	1.410	27	21.07	56.95	21.98	24.640	4.764	5.307	14.569	19.33	21.54	59.13	47.30

Tableau A.3 : Résultats de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-heptane+toluène+aniline à 20°C

## A.3. Résultats de calcul des différents erreurs pour l'étude expérimentale de l'équilibre liq-liq.

21.07	18.86	17.60	16.04	13.02	10.33	$X_A \times 100$
56.95	63.14	71.40	74.69	79.98	83.58	$X_B \times 100$
21.98	18.00	12.00	8.91	7.00	6.09	$X_S \times 100$
19.33	20.04	12.26	7.62	3.31	1.04	$Y_A \times 100$
21.54	20.37	11.74	7.88	4.34	4.05	$Y_B \times 100$
59.13	59.59	76.00	84.50	92.35	94.91	$Y_S \times 100$
47.30	49.59	51.08	49.16	43.26	20.43	$y_A \times 100$
0.18	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05	$\Delta X_A \times 10^2$
0.49	0.29	0.31	0.33	0.38	0.41	$\Delta X_B \times 10^2$
0.67	0.37	0.39	0.41	0.44	0.46	$\Delta X_S \times 10^2$
0.19	0.21	0.18	0.16	0.13	0.11	$\Delta Y_A \times 10^2$
0.53	0.70	0.71	0.74	0.84	0.86	$\Delta Y_B \times 10^2$
0.73	0.89	0.89	0.92	0.97	0.97	$\Delta Y_S \times 10^2$
0.90	1.10	1.88	2.87	5.72	5.17	$\Delta y_A \times 10^2$
0.85	0.48	0.45	0.43	0.46	0.48	$\frac{\Delta X_A}{X_A} 10^2$
0.86	0.46	0.43	0.44	0.47	0.49	$\frac{\Delta X_B}{X_B} 10^2$
3.05	2.00	3.18	4.60	6.29	7.55	$\frac{\Delta X_S}{X_S} 10^2$
0.98	1.05	1.47	2.10	3.93	10.58	$\frac{\Delta Y_A}{Y_A} 10^2$
2.58	3.44	6.05	9.39	19.35	21.23	$\frac{\Delta Y_B}{Y_B} 10^2$
1.23	1.49	1.17	1.09	1.05	1.02	$\frac{\Delta Y_S}{Y_S} 10^2$
1.90	2.22	3.68	5.84	13.22	25.30	$\frac{\Delta Y_A}{y_A} 10^2$

Tableau A.4 : Evaluation de l'erreur

#### A.4. Détermination de quantité minimale de solvant[73] :

La quantité minimale de solvant est celle à partir de laquelle on a apparition de deux phases.

Le mélange correspondant est défini par le point  $M_{\min}$  placé sur l'isotherme de solubilité.

Cette quantité minimale de solvant peut être déterminée à l'aide des bilans matières :

- Bilan global : la masse du mélange,  $M_{\min}$ , est égale à la somme de la masse d'alimentation,  $F$ , et de la masse minimale de solvant,  $S_{\min}$ .

$$M_{\min} = S_{\min} + F$$

- Bilan partiel sur le solvant : la masse de solvant dans le mélange est égale à la somme des masses de solvant dans chacune des phases initialement introduites.

$$M_{\min} X_{SM_{\min}} = S_{\min} X_{SS_{\min}} + F X_{SF}$$

L'alimentation  $F$  ne contenant que  $A$  et  $B$ ,  $X_{SF} = 0$ . En outre le solvant étant pur,  $X_{SS_{\min}} = 1$

**Les bilans global et partiel sur  $S$  deviennent :**

$$M_{\min} = S_{\min} + F$$

$$M_{\min} X_{SM_{\min}} = S_{\min}$$

En remplaçant, dans la seconde équation,  $M_{\min}$  par son expression définie par le bilan global, on établit l'expression de la quantité minimale de solvant nécessaire pour que l'extraction soit réalisée :

$$S_{\min} = F X_{SM_{\min}} / (1 - X_{SM_{\min}})$$

En lisant sur le diagramme le pourcentage de solvant dans  $M_{\min}$ , et connaissant la masse de l'alimentation, on peut calculer cette quantité minimale de solvant. Dans notre travail nous utilisons Aspen plus pour déterminer la valeur de  $X_{SM_{\min}}$  comme montre la figure A.2

Le même calcul peut être réalisé en appliquant la règle du bras de levier entre les points  $F$ ,  $M_{\min}$  et  $S$  :

$$\left( \frac{S}{F} \right)_{\min} = \frac{FM_{\min}}{M_{\min}S}$$

En mesurant sur le diagramme les distances  $FM_{\min}$  et  $M_{\min}S$ , et connaissant la masse de l'alimentation, on peut en déduire la quantité minimale de solvant.

(S/F)<sub>min</sub> est appelé taux de solvant minimum.

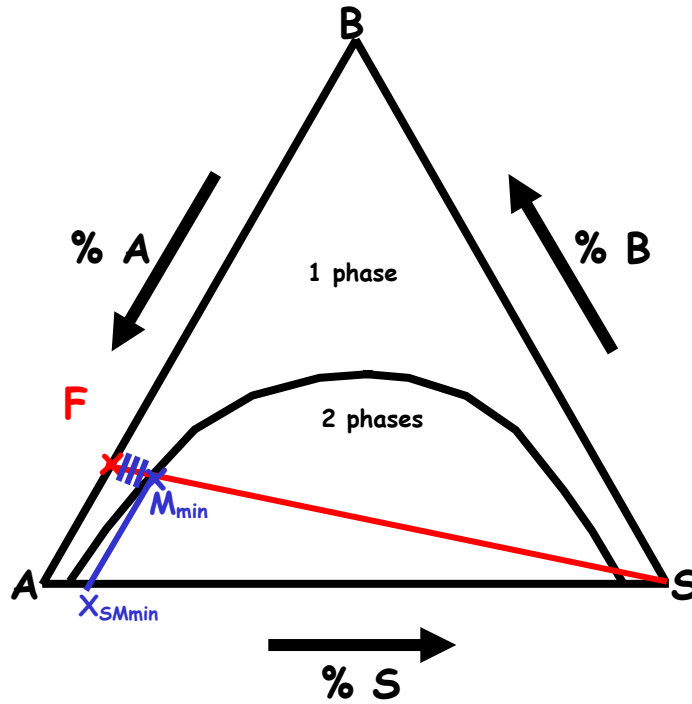


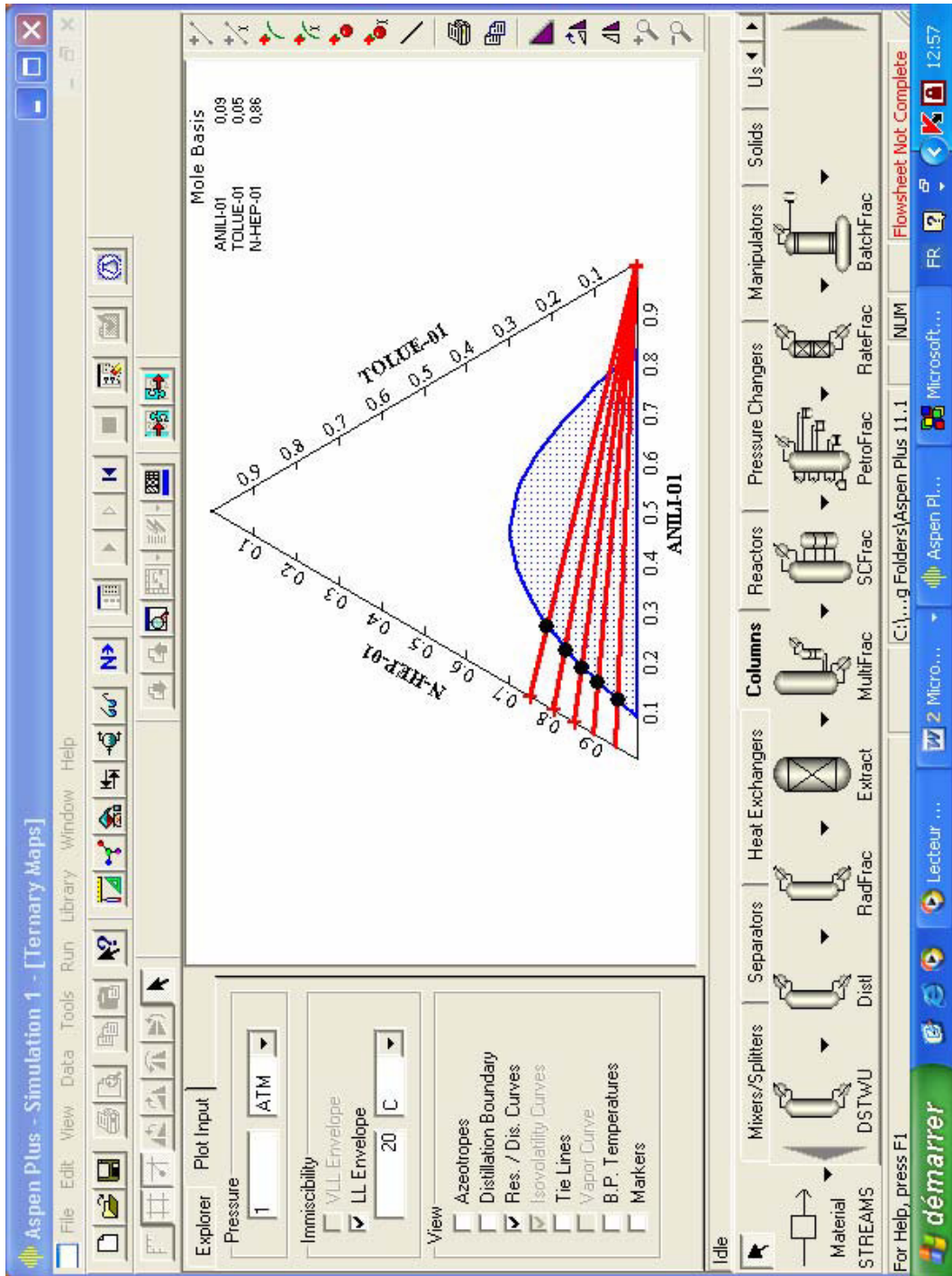
Figure A.1 : déterminations de quantité de solvant minimale

La charge 50 ml	n-heptane-Aniline % en volume	95	90	85	80	75
	toluène % en volume	05	10	15	20	25

Tableau A.5 : Solution mère binaire (la charge : n-heptane+toluène et aniline+toluène)

$V_{\min}^{SOLVANT}$	Aspen plus	3.62	3.92	6.10	6.86	8.11
	Expérimentale	4.45	5.08	7.21	8.9	11.98
$V_{\min}^{DILUANT}$	Aspen plus	2.32	3.180	4.67	7.08	8.36
	Expérimentale	3.57	5.25	6.71	8.35	10.49

Tableau A.6 : quantités minimales de solvant et diluant pour formée mélange biphasique.



**Figure A.2** : détermination de la quantité minimal de solvant  $S_{\min}$  pour le système ternaire n-heptane+ toluène+aniline a 20°C à l'aide de Aspen plus.



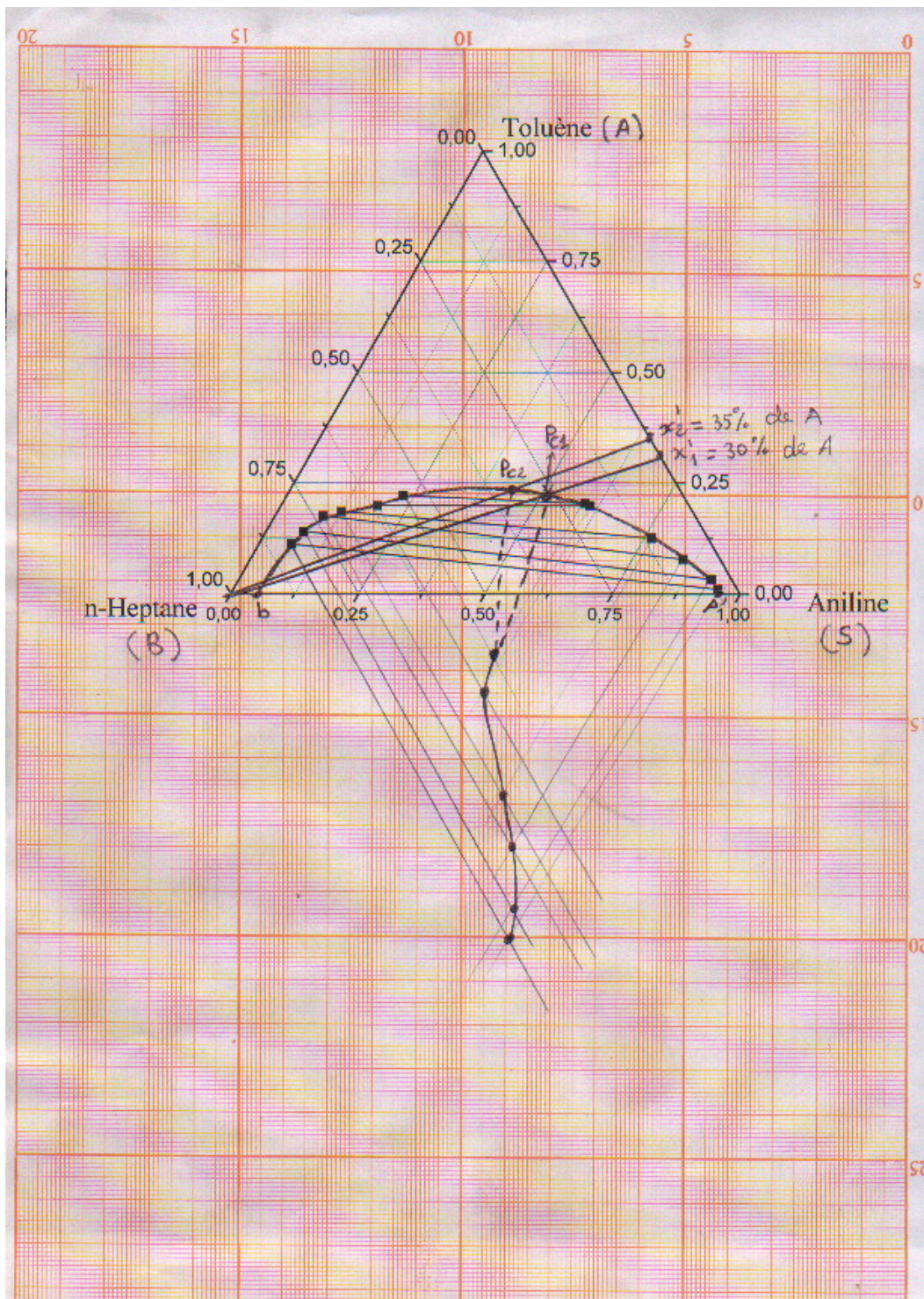


Figure A.3 : procédure de détermination du point critique P.

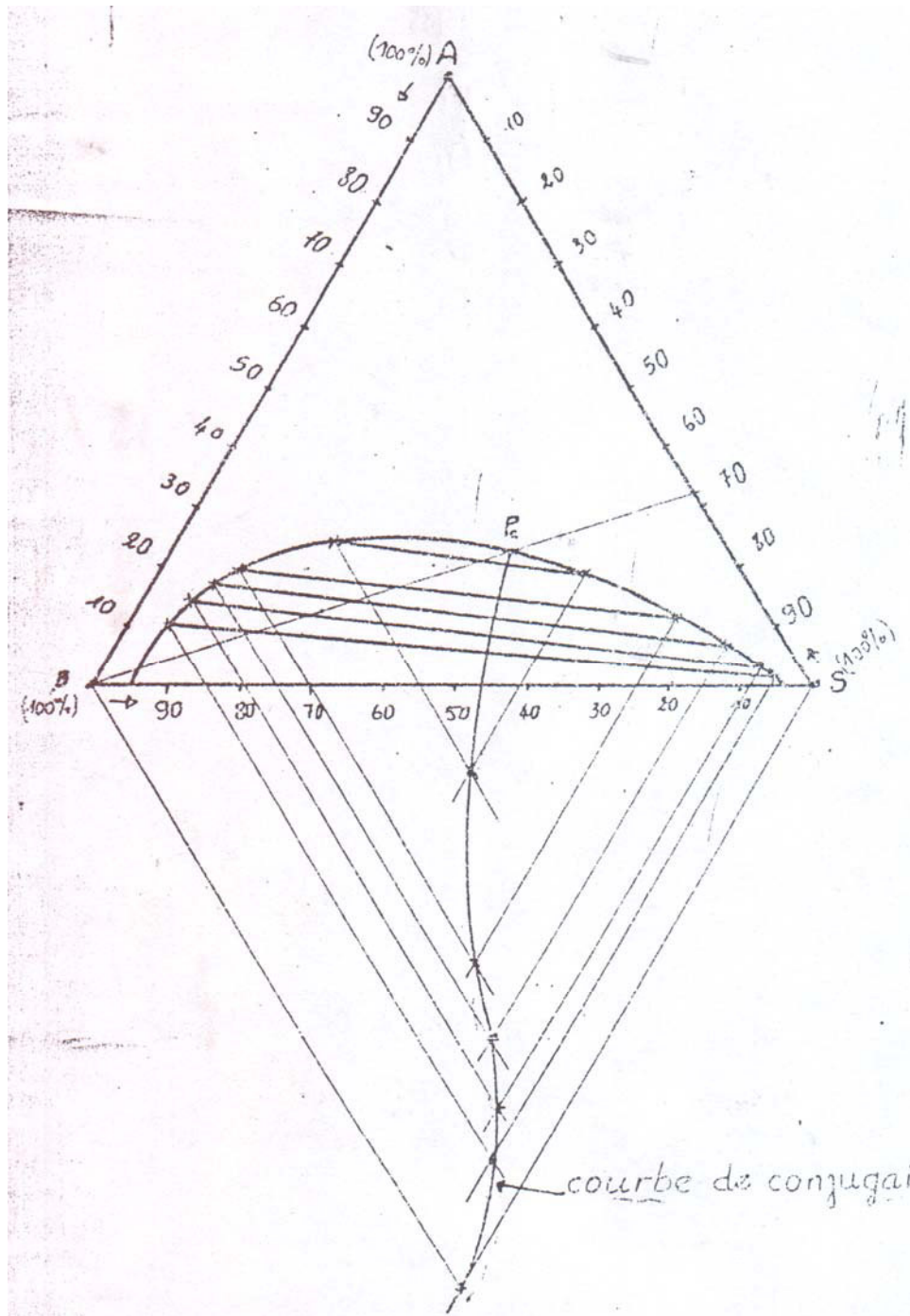


Figure A.4 : détermination du point critique du système n-heptane+toluène+aniline.

## Annexe B

### B.1 Calcul des facteurs thermodynamiques

Pour un système multi-constituants, les éléments de la matrice thermodynamique sont définis par :

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + \left. \frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i)]}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \quad (\text{B.1})$$

Le symbole  $\Sigma$  est utilisé pour indiquer que la différentiation de  $\text{Ln}(\gamma_i)$  par rapport à la fraction  $x_m$  est effectuée en gardant constantes les fractions molaires de toutes les autres espèces, exceptée la dernière. La fraction molaire du  $N_C^{\text{ème}}$  constituant doit être éliminée du fait de la contrainte :  $\sum_i x_i = 1$ .

Pour un système multi-constituants, l'énergie d'excès de Gibbs  $G^{\text{EX}}$  est donnée par :

$$Q = \frac{G^{\text{EX}}}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{N_C} x_i \cdot \text{Ln}(\gamma_i) \quad (\text{B.2})$$

$\gamma_i$  étant définie par :

$$\text{Ln}(\gamma_i) = \left. \frac{\partial (n_t \cdot Q)}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_k, k \neq i=1, \dots, N_C} \quad (\text{B.3})$$

où  $Q$  désigne l'énergie adimensionnelle d'excès de Gibbs,  $n_i$  le nombre de moles de l'espèce  $i$  dans la solution et  $n_t$  le nombre de moles total dans le mélange :

$$n_t = \sum_{i=1}^{N_C} n_i \quad (\text{B.4})$$

La dérivée partielle apparaissant dans l'équation B.3 peut se ramener à :

$$\text{Ln}(\gamma_i) = Q + \left. \frac{\partial(Q)}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_k, k \neq i=1, \dots, N_C} \quad (\text{B.5})$$

Les fractions molaires sont reliées au nombre de moles par :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (\text{B.6})$$

Il est utile de s'apercevoir que la variation d'un nombre de moles  $n_i$  modifie toutes les fractions molaires. Néanmoins, le développement du calcul nécessite une expression des dérivées de l'équation B.5 en terme de fractions molaires, ainsi :

$$\frac{\partial(Q)}{\partial n_i} = \sum_{m=1}^{N_c} Q_m \cdot \frac{\partial x_m}{\partial n_i} \quad (\text{B.7})$$

$$\text{où : } Q_m = \frac{\partial Q}{\partial x_m} \quad (\text{B.8})$$

Cette grandeur désigne la dérivée partielle de Q par rapport à la fraction molaire du constituant m. Cette dérivation est effectuée en gardant toutes les autres fractions constantes. La contrainte  $\sum_i x_i = 1$  est ici totalement omise.

$$\text{Par ailleurs, on a : } \frac{\partial x_m}{\partial n_i} = \frac{(\delta_{i,m} - x_m)}{n_i} \quad (\text{B.9})$$

où  $\delta_{i,m}$  est le symbole de Kronecker.

En recombinaut les équations B.6, B.7 et B.8, il en résulte :

$$\text{Ln}(\gamma_i) = Q + Q_i - \sum_{m=1}^{N_c} x_k \cdot Q_k \quad (\text{B.10})$$

On en déduit la dérivée partielle  $\text{Ln}(\gamma_i)$  sans contrainte :

$$\frac{\partial \text{Ln}(\gamma_i)}{\partial x_j} = Q_{ij} - \sum_{m=1}^{N_c} x_k \cdot Q_{kj} \quad (\text{B.11})$$

$$\text{où : } Q_{ij} = \frac{\partial Q_i}{\partial x_j} \quad (\text{B.12})$$

$$\text{ces termes sont symétriques, i.e. : } Q_{ij} = Q_{ji} \quad (\text{B.13})$$

Finalement, la dérivée sous contrainte intervenant dans le calcul de  $\Gamma_{i,m}$  est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial [\text{Ln}(\gamma_i)]}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} &= \frac{\partial \text{Ln}(\gamma_i)}{\partial x_j} - \frac{\partial \text{Ln}(\gamma_i)}{\partial x_{N_c}} \\ &= Q_{ij} - Q_{iN_c} - \sum_{m=1}^{N_c} x_k \cdot (Q_{kj} - Q_{kN_c}) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

On en déduit l'expression générale des facteurs de correction thermodynamique :

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + x_i \cdot \left( Q_{ij} - Q_{iN_c} - \sum_{m=1}^{N_c} x_k \cdot (Q_{kj} - Q_{kN_c}) \right) \quad (\text{B.15})$$

## Annexes

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes limités au modèle NRTL et UNIQUAC, pour lesquels le terme de sommation apparaissant dans l'équation (B.15) se réduit à une valeur nulle. Autrement dit, pour ces modèles :

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + x_i \cdot (Q_{ij} - Q_{iN_c}) \quad (\text{B.16})$$

Les tableaux qui suivent fournissent les expressions nécessaires en fonction des paramètres propres à chaque modèle[31].

---

**Tableau B.1 - modèle NRTL**

---

Paramètres

$$(g_{ij} - g_{ii}), \alpha_{ij} (= \alpha_{ji})$$

Energie d'excès adimensionnelle de Gibbs

$$Q = - \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot \frac{C_i}{S_i}$$

avec

$$C_i = \sum_{j=1}^{N_c} x_j \cdot G_{ji} \cdot \tau_{ji}$$

$$S_i = \sum_{j=1}^{N_c} x_j \cdot G_{i,j}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij})$$

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{ii})}{R \cdot T}$$

$$\tau_{ii} = 0 \text{ et } G_{ii} = 1$$

Expressions des dérivées

$$Q_i = \frac{C_i}{S_i} + \sum_{k=1}^{N_c} x_k \cdot \varepsilon_{ik}$$

$$Q_{ij} = \varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji} - \sum_{k=1}^{N_c} \frac{x_k \cdot (G_{ik} \cdot \varepsilon_{jk} + G_{jk} \cdot \varepsilon_{ik})}{S_k}$$

avec

$$\varepsilon_{ij} = \left( \tau_{ij} - \frac{C_j}{S_j} \right) \cdot \frac{G_{ij}}{S_j}$$

Autres relations

$$\ln(\gamma_i) = Q_i$$

---

## Annexes

---

$$\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x_j} = Q_{ij}$$

---

---

---

**Tableau B.2- modèle UNIQUAC**

---

Paramètres

$$(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}), r_i, q_i$$

Energie d'excès adimensionnelle de Gibbs

$$Q = Q^c + Q^r$$

$$Q^c = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot m_i$$

$$Q^r = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot q_i \cdot \ln(S_i)$$

avec

$$m_i = \left(1 - \frac{z}{2} \cdot q_i\right) \cdot \ln\left(\frac{r_i}{r}\right) + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln\left(\frac{q_i}{q}\right)$$

$$q = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot q_i$$

$$r = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot r_i$$

$$z = 10$$

$$S_i = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot \frac{q_i}{q} \cdot \tau_{ji}$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{R \cdot T}\right) \quad \text{et} \quad \tau_{ii} = 1$$

---

Tableau B.2 - suite

Expressions des dérivées

$$Q_i = Q_i^c + Q_i^r$$

$$Q_i^c = m_i - \frac{r_i}{r} \cdot \sum_{k=1}^{N_c} x_k + \frac{z}{2} \cdot q \cdot \left( \frac{r_i}{r} - \frac{q_i}{q} \right)$$

$$Q_i^r = q_i \cdot \left( 1 - \text{Ln}(S_i) - \sum_{k=1}^{N_c} x_k \cdot \frac{q_i}{q} \cdot \varepsilon_{ik} \right)$$

$$Q_{ij} = Q_{ij}^c + Q_{ij}^r$$

$$Q_{ij}^c = -\frac{r_i}{r} - \frac{r_j}{r} + \left( \frac{r_i \cdot r_j}{r^2} \right) \cdot \sum_{k=1}^{N_c} x_k - \frac{z}{2} \cdot q \cdot \left( \frac{r_i}{r} - \frac{q_i}{q} \right) \cdot \left( \frac{r_j}{r} - \frac{q_j}{q} \right)$$

$$Q_{ij}^r = \frac{q_i \cdot q_j}{q} \cdot \left( 1 - \varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji} + \sum_{k=1}^{N_c} x_k \cdot \frac{q_k}{q} \cdot \varepsilon_{ik} \cdot \varepsilon_{jk} \right)$$

avec

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\tau_{ij}}{S_j}$$

Autres relations

$$\text{Ln}(\gamma_i) = \sum_{j=1}^{N_c} x_j + Q_i$$

$$\frac{\partial \text{Ln}(\gamma_i)}{\partial x_j} = 1 + Q_{ij}$$

## ***B.2 Corrélations pour calculer le coefficient de transfert binaire***

**1. la corrélation de *Calderbank & Moo-Young*** : cette corrélation est donnée par l'équation suivante[74,75] :

$$k_{ij} = 0.13 \left( \frac{\xi \cdot \eta}{\rho^2} \right)^{1/4} \left( \frac{\eta}{\rho \cdot D_{ij}} \right)^{-2/3} \quad (\text{B.17})$$

$$\xi = \frac{5 \cdot n^3 D^5 \rho}{V} \quad (\text{B.18})$$

Où,

$\xi$	Facteur de forme
$\eta$	Viscosité du mélange
$\rho$	densité du mélange
$D$	Coefficient de diffusion
$n$	Vitesse de rotation en rpm
$D$	Diamètre
$V$	Volume du mélange

### **2. la corrélation de Sherwood :**

Elle se présentée généralement sous la forme de relations donnant le nombre de Sherwood en fonction d'autres nombres adimensionnels (Reynolds, Schmidt, etc.) [31,76] :

$$\text{Sh} = 0.023 \cdot \text{Re}^{0.83} \cdot \text{Sc}^{0.44} \quad (\text{B.19})$$

$$k_{ij} = \frac{\text{Sh} \cdot D_{ij}}{D} \quad (\text{B.20})$$

On prend, 1000 et 1.5 comme valeurs de nombre de Reynolds et Schmidt puisque notre situation est simple [77,78,79].



### Annexe C

Opérateur	type	Relation	Notation
<b>Sélection</b>	Roulette Classement par range tournois	$p_j = q'(1-q)^{r_j-1}, q' = \frac{q}{1-(1-q)^P}$	<p><b>P = taille du population</b>  <i>p<sub>j</sub></i> = probabilité de choisir un individu  <i>q</i> = probabilité de choisir le meilleur individu = 0.08 ; <i>r</i> = U(0,1)</p>
<b>Croisement</b>	<b>Simple</b>  Arithmétique  heuristique	$P_1 = (p_{11}, p_{12}, \dots, p_{1k}, \dots, p_{1m})^T, P_2 = (p_{21}, p_{22}, \dots, p_{2k}, \dots, p_{2m})^T,$ $c_{1k} = \begin{cases} p_{1k} & \text{Si } k < r \\ p_{2k} & \text{Si } k > r \end{cases}, c_{2k} = \begin{cases} p_{2k} & \text{Si } k > r \\ p_{1k} & \text{Si } k < r \end{cases},$ $C_1 = (c_{11}, c_{12}, \dots, c_{1k}, \dots, c_{1m})^T, C_2 = (c_{21}, c_{22}, \dots, c_{2k}, \dots, c_{2m})^T$ $C_1 = rP_1 + (1-r)P_2, C_2 = (1-r)P_1 + rP_2$ $C_1 = P_1 + r(P_1 - P_2), C_2 = P_1 \text{ praticabilité} = \begin{cases} 1 & \text{Si } c_{1k} > a_k \text{ et } c_{1k} < b_k \forall k \\ 0 & \text{Si non} \end{cases}$	<p><b>P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> = parents ; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> = enfants</b>  <i>p<sub>jk</sub></i> = valeur de la <i>k</i><sup>ème</sup> variable de <i>j</i><sup>ème</sup> parent, <i>k</i> = 1, 2, 3, ..., <i>m</i> ;  <i>c<sub>jk</sub></i> = valeur de la <i>k</i><sup>ème</sup> variable de <i>j</i><sup>ème</sup> enfant, <i>1</i> &lt; <i>r</i> &lt; <i>m</i>, <i>r</i> le premier variable aléatoire  <b>P<sub>sc</sub> = probabilité de croisement simple = 0.10</b>  <i>r</i> = U(0,1), <b>p<sub>ac</sub> = probabilité de croisement arithmétique = 0.10</b>  <i>a<sub>k</sub></i> = la valeur minimal de l'intervalle de <i>k</i><sup>ème</sup> variable  <i>b<sub>k</sub></i> = la valeur maximal de l'intervalle de <i>k</i><sup>ème</sup> variable  <b>p<sub>hc</sub> = probabilité de croisement heuristique = 0.10</b></p>

<b>Mutation</b>	<b>Uniforme</b>	$P_{jk}^i = \begin{cases} U(a_k, b_k) & \text{Si } k=i \\ p_{jk} & \text{Si } k \neq i \end{cases}$	<i>i=est n'importe quelle variable aléatoire, <math>1 \leq i \leq m</math>.</i> <i><math>P_{um}</math> =probabilité de mutation uniforme=0.05.</i> <i><math>g</math>=génération,<math>g_{max}</math> génération maximale,<math>b</math>=paramètre de forme=2,</i> <i><math>r_1, r_2 = U(0,1)</math> nombre aléatoire d'une distribution uniforme entre 0 et 1,</i> <i><math>P_{bm}</math> = probabilité de mutation non uniforme=0.05, <math>b</math>=facteur de forme</i>  <i><math>p_{bm}</math> =probabilité de mutation bondraré =0.05</i>  <i><math>p_{bm}</math> = probabilité de mutation multi-non –uniforme=0.08</i>
	<b>Non uniforme</b>	$P_{jk}^i = \begin{cases} a_k + (p_{jk} - a_k)f(g) & \text{Si } r_1 < 0.5, k=i \\ b_k - (b_k - p_{jk})f(g) & \text{Si } r_1 \geq 0.5, k=i \\ p_{jk} & \text{Si } k \neq i \end{cases}$ <p>Ou <math>f(g) = (r_2(1 - (g / g_{max})))^b</math></p>	
	<b>Boundraré</b>	$P_{jk}^i = \begin{cases} a_k & \text{Si } r < 0.5, k=i \\ b_k & \text{Si } r \geq 0.5, k=i \\ p_{jk} & \text{Si } k \neq i \end{cases}$	
	<b>Multi-non-uniforme</b>	<p>Applique l'opérateur non-uniforme à toutes les variables dans le parent <math>P_k</math></p>	

## Annexe D

### Descriptions De software

#### HYSYS

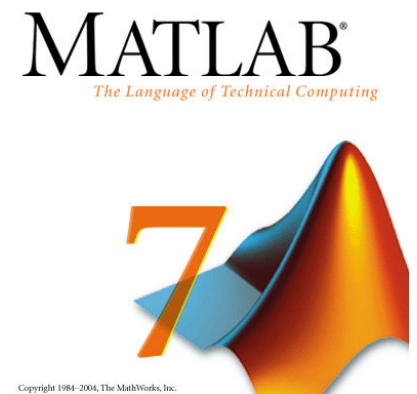
Le simulateur HYSYS v3.2, est un logiciel de simulation de procédés du génie chimique développé par la société Hyprotech (Canada). Il a été conçu pour permettre le traitement d'une vaste gamme de problèmes allant des séparateurs bi et tri phasiques simples jusqu'à la distillation et la transformation chimique.



#### MATLAB

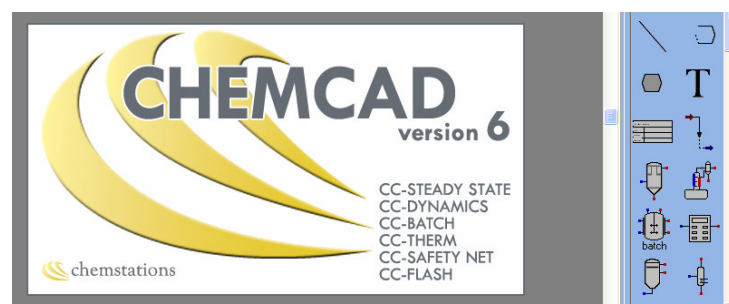
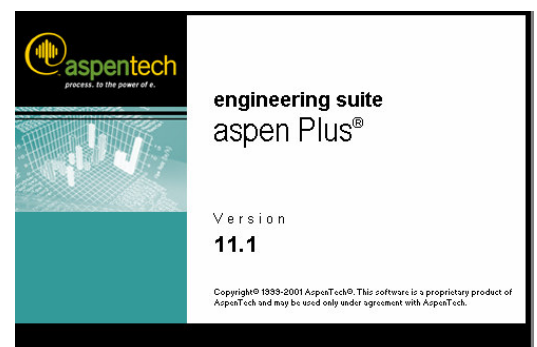
**Matlab** est un puissant outil de calcul numérique, de programmation et de visualisation graphique. Son nom signifie *matrix laboratory*, c'est à dire un environnement interactif de travail avec des matrices.

La facilité de développement des applications dans son langage fait qu'il est pratiquement devenu le standard dans son domaine. Actuellement, on trouve des nombreuses boîtes à outils (Toolboxes) qui contiennent des fonctions spécialisées permettant d'utiliser l'environnement MatLab pour résoudre des classes spécifiques de problèmes.



#### ASPEN PLUS et CHEMCAD

Les simulateurs « **ASPEN PLUS v11.1** et **CHEMCAD v6.0** » sont des simulateurs modulaires séquentiels qui contiennent des modèles de procédés unitaires ainsi qu'une base de données très étendue incluant les propriétés physiques et chimiques des matières.



## *Références bibliographiques*

-----

## *Références bibliographiques*

- [1] Rawat, B.S. and Gulati, I.B. Liquid-liquid equilibrium studies for separation of aromatics, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 425-435, **1976**
- [2] J. C. Godfrey and M. J. Slater, Eds. *Liquid-Liquid Extraction Equipment*. J. Wiley & Sons, Chichester 1994.
- [3] A. Robins and R. W. Cusack. *Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment*. Perry's Chemical Engineers
- [4] **A. Hasseine**, A.-H. Meniai, M. Korichi, M. Bencheikh Lehocine, H.-J. Bart,. A Genetic Algorithm Based Approach to Coalescence Parameters: Estimation in Liquid-Liquid Extraction Columns, *Chem. Eng. Technol.* 2006, 29, No. 12, pp.1416–1423.
- [5] Lo, T.C.; Baird M.H.I., and Hanson, C., *Handbook of Solvent Extraction*, John Wiley & Sons, New York, NY USA, **1983**.
- [6] PIERRE WUITHIER. *Raffinage et génie chimique*, Tome II. Edition TECHNIP 1972 PARIS
- [7] Robert E. Treybal; *LIQUIDE EXTRACTION*, First edition (1951), MCGRAW-HILL ENGINEERING SERIES.
- [8] Poling, Bruce E.; Prausnitz, John M.; O'Connell, John P, *Properties of Gases and Liquids* (5th Edition, chapter 8: Fluid phase equilibria in multicomponent systems), McGraw-Hill 2001.
- [9] Coulson, J.M.; Richardson, J.F., *Chemical Engineering Particle Technology & Separation Processes*, Volume 2, 4<sup>th</sup> edition, Butterworth Heinemann, Oxford, **1991**.
- [10] S.Ismail Kirbaslar, Selin Sahin, Mehmet Bilgin,. Liquid + liquid equilibria of (water + propionic acid +alcohol) ternary systems, *J. Chem. Thermodynamics* 38 (2006) 1503-1509
- [11] Chen DongChu, Ye HongQi, Wu Hao,. Liquid + liquid equilibria of three ternary systems: (Aliphatic + Aromatic + N-formylmorpholine) from T = (298.15 to 353.15) K, *J. Chem. Thermodynamics* 39 (2007), pp. 1182–1188.
- [12] G. Wytze Meindersma, Anita (J.G.) Podt, Andre´ B. de Haan, Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures, *Fuel Processing Technology* 87 (2005), pp.59 – 70
- [13] JOHN R. DEAN,. *Extraction Methods for Environmental Analysis*, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
- [14] Daniel Morvan,. *Cours de opérations unitaires*, In site de ' The chemical engineers' ressource page. [En ligne] <http://www.cheresources.com/pinchtech3.html>. (Page consultée le 10 octobre 2007).
- [15] Jimmy L. Humphrey George E. Keller II,. *Procédés de séparation techniques, sélection, dimensionnement*, DUNOD, Paris, 2001.

- [16] Hengstebeck (R.J),. Petroleum processing, Mc Graw-Hill book co, New York 1959.
- [17] Perry (J.H),. Chemical engineering Handbook, Mc Graw-Hill book co, New York 1963(4<sup>th</sup> edition).
- [18] Elliott, J.R, and C.T.Lira: Introductory chemical Engineering Thermodynamic, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 1999.
- [19] Déatrice RAT, . Détermination des activités des espèces en phase organique, Application d'UNIQUAC et UNIFAC a la modélisation des systèmes d'extraction liquide-liquide Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1998).
- [20] Sandler, S.(ed): Models for thermodynamic and phase Equilibria calculations, Dekker, New York, 1995.
- [21] G. COHEN en H. RENON, . L'équation NRTL pour le calcul des équilibres Liquide-Liquide de n-constituants, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 48, June, 1970
- [22] **John M. Prausnitz**, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3rd edition, Prentice Hall, 2000.
- [23] Sébastien Teychené, . Maîtrise du Polymorphisme dans les Procédés de Cristallisation de Produits d'Intérêts Pharmaceutiques : Application à La Cristallisation de l'Eflucimibe, Thèse de Doctorat, INP Toulouse, (2004).
- [24] Azeddine Bouraqadi Idrissi, . Extraction par solvant : Etude et modélisation du système tributylphosphate – acides monocarboxyliques, Thèse de Doctorat, INP Toulouse, (2006)
- [25] [www.wikipidia.fr](http://www.wikipidia.fr) (Page consultée le 21 Novembre 2007).
- [26] **A. Hasseine**, A.H. Meniai, M. Korichi, . Salting-out effect of single salts NaCl and KCl on the LLE of the systems (water + toluene + acetone), (water + cyclohexane + 2-propanol) and (water + xylene + methanol), Desalination 242 (2009) 264–276.
- [27] D. Özmen, U. Dramur and B. Tatli, . liquid-liquid equilibria of propionic acid - water - solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15°k, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 21, No. 04, pp. 647 - 657, October - December 2004.
- [28] GYÖRGY PÓTA, Mathematical Problems for Chemistry Students, Elsevier, First edition 2006
- [29] Dennis Bosse, . Multicomponent Mass Transfer in Single Drops: Validation and Evaluation of an Advanced Mass Transfer Model, Ph.D Thesis, university of Dortmund, (1999).
- [30] Kang L. The Application of Generalised Maxwell-Stefan Equations to Protein Gels. Master of Engineering Thesis, University of Canterbury, (2007).
- [31] Taylor, R.; Krishna, R. Multicomponent Mass Transfer, *John Wiley & Sons*: New York, 1993.

- [32] Arnoud Maurits Bollen,. Collected tales on mass transfer in liquids, Ph D Thesis, University of Groningen, (1999).
- [33] Low C.Y.' Isothermal liquid-liquid equilibria and mass transfer in ternary extraction. PhD thesis, UMIST, Manchester, UK,(1979).
- [34] Jean-Christian Signe,. Condensation de mélanges non azéotropes de fluides frigorigènes à l'extérieur d'un faisceau de tubes horizontaux, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, (1999).
- [35] Cécile Gondrand, Analyse des transferts d'eau dans les micropiles à combustible, Thèse de Doctorat, INP Toulouse, (2006).
- [36] Alberto Nisoli. Effects of vapour-liquid mass transfer in reaction-separation systems, Ph.D Thesis, university of Massachusetts, USA,(2003).
- [37] Zimmermann A., Joulia X., Gourdon C. Maxwell-Stefan approach in extractor design, Chem. Engng., Vol.57, pp.236, (1995).
- [38] Neal R. Amundson,. Diffusing with Stefan and Maxwell, Fluid Mechanics and Transport Phenomena, *AIChE Journal*, Vol. 49, No. 4, April 2003.
- [39] R. Taylor, d. R. Webb,. Film models for multicomponent mass transfer; computational methods: the exact solution of the Maxwell-Stefan equations, *Computers & chemical engineering*, Vol. 5, pp. 61-73. 1981.
- [40] R. Krishna and J. A. Wesselingh,. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, No. 6, pp. 861-911, 1997
- [41] Ville Alopaeus, Juhani Aittamaa, Harry V, Nordén,. Approximate high flux corrections for multicomponent mass transfer models and some explicit methods, *chemical engineering science*, Vol.54 (1999) pp.4287-4271.
- [42] Andrzej Burghardt,. On the solutions of Maxwell-Stefan equations for multicomponent film model, *chemical engineering science* Vol.39, No.3, pp.447-453, 1984.
- [43] H. R. C. PRATT and P. G. TUOHEY, Binary and multicomponent mass transfer at high transfer rates, *The Chemical Engineering Journal*, 18 (1979) 251–255.
- [44] Daniel Matuszak,. Thermodynamic of diffusion, Ph.D Thesis, university of Dortmund, 1999
- [45] Weiyang Fei and Hans-Jörg Bart,. Prediction of Diffusivities in Liquids, *Chem. Eng. Technol.* 21, pp.659, (1998)
- [46] Sebastian Rehfeldt , Johann Stichlmair,. « Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids», *Elsevier*, Fluid Phase Equilib.(2006).
- [47] Alain Girard Exploration d'un algorithme génétique et d'un arbre de décision à des fins de catégorisation. Mémoire pour obtenu le maîtrise en mathématiques et informatique appliquées, l'université du Québec à TROIS-RIVIERES,(1997).

- [48] Caux C., Pierreval H., Portmann MC., les algorithmes génétiques et leur application aux problèmes d'ordonnement, *Congrès d'Ordonnement*, Toulouse, France, Juin 1994.
- [49] Goldberg D., Algorithmes génétiques, *Adisson Wesley*, France, 1994.
- [50] Melanie, M. (1996). An Introduction to Genetic Algorithms. Cambridge, Mass: MIT Press, 205p.
- [51] P. Baudet, C. Azzaro-Pantel, S. Domenech et L. Pibouleau, Algorithmes génétiques et modèle de simulation pour l'ordonnement d'un atelier discontinu de chimie, *Congrès d'Ordonnement*, Toulouse, France, Juin 2000.
- [52] Christophe Bontemps, Principes Mathématiques et Utilisations des Algorithmes Génétiques, *Congrès d'Ordonnement*, Toulouse, France, Juin 1995.
- [53] Depama Jean, Développement d'un algorithme génétique pour l'optimisation de réseaux des échangeurs de chaleurs, Thèse de Doctorat, université de Montréal, Décembre (2003).
- [54] *THE CHEMICAL ENGINEERS' RESSOURCE PAGE*. Pinch Technology: Basics for the Bedinners. In site de The chemical engineers' ressource page. [En ligne] <http://www.cheresources.com/pinchtech3.html>. (Page consultée le 10 octobre 2007).
- [55] M. Izadifar, O.D. Baik. Application of genetic algorithm for determination of the effective diffusivity of andrographolide in plant materials, *Biochemical Engineering Journal* 33 (2007) 178–187.
- [56] Manish K. Singh, Tamal Banerjee, A. Khanna, Genetic algorithm to estimate interaction parameters of multicomponent systems for liquid–liquid equilibria, *Computers and Chemical Engineering* 29 (2005), pp.1712–1719.
- [57] S.A. Ahmad, R.S. Tanwar, R.K. Gupta, A. Khanna. Interaction parameters for multi-component aromatic extraction with sulfolane, *Fluid Phase Equilibria* 220 (2004), pp.189-198
- [58] C.R. Houck, J.A. Joines, M.G. Kay, A Genetic Algorithm for Function Optimization: A Matlab Implementation, *Comput. Opt. Res.* 23 (1996), pp.587–596.
- [59] Ranjan Kumar Sahoo, Tamal Banerjee, Syed Akhlaq Ahmad, A. Khanna, Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations, *Fluid Phase Equilibria* 239 (2006), pp.107–119.
- [60] Hideki Higashiuchj, Yujirg Sakuragi, Yoshio Iwai, Yasuhiko Arai, Masanori Nagatani. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of binary and ternary systems containing methanol and hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibria*, 36 (1987), pp. 35-47.
- [61] S.Ismail Kırbaslar et al. (Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + dibasic esters) ternary systems; *J. Chem. Thermodynamics* 39 (2007) 284–290.
- [62] Dilek Özmen, Determination and correlation of liquid–liquid equilibria for the (water + carboxylic acid + dimethyl maleate) ternary systems at T = 298.2K, *Fluid Phase Equilibria* 269 (2008), pp. 12–18.



- [63] D.özmen, U.Dramur, B.Tatli,. Liquid-Liquid equilibria of propionic acid - water - solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15k, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 21, No. 04, pp. 647 - 657, 2004.
- [64] Zimmermann A., « Simulation du transfert de matière multiconstituant en colonne d'extraction à l'aide d'un bilan de population de gouttes », Thèse de Doctorat, INP Toulouse, (1993)
- [65] Optimization Toolbox for Use with MATLAB User's Guide Version 2, 2002.
- [66] Lagarias, J.C., J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, "Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions," SIAM Journal of Optimization, Vol. 9 Number 1, pp.112-147, 1998.
- [67] J.M. Sørensen, W. Arlt, Liquid-liquid equilibrium data collection, in: DECHEMA, Chemistry Data Series V, Part 2 & 3, Durand et Gladel, 1954.
- [68] Ricardo Rappel, Luiz Mário Nelson de Góis, Silvana Mattedi,.Liquid-liquid equilibria data for systems containing aromatic+ nonaromatic + sulfolane, Fluid Phase Equilibria 202 (2002), pp. 263-276
- [69] Jian Chen, Li-Ping Duan, Jian-Guo Mi, Wei-Yang Fei, Zong-Cheng Li,.Liquid-liquid equilibria of multi-component systems, Fluid Phase Equilibria 173 (2000), pp.109-119
- [70] Chen-Feng Kao, Wen-Churng Lin,.Liquid-liquid equilibria of alkane(C10-C14)+ octylbenzene + sulfolane, Fluid Phase Equilibria 165 (1999),pp. 67-77.
- [71] M. Mohsen-Nia *et al*, Liquid + liquid equilibria for ternary mixtures of (solvent + aromatic hydrocarbon + alkane), J. Chem. Thermodynamics 37 (2005) 1111-1118.
- [72] Chen DongChu, Ye HongQi, Wu Hao. Liquid + liquid equilibria of {heptane+xylylene+N-formylmorpholine} ternary system; J. Chem. Thermodynamics 39 (2007), pp.1571-1577.
- [73] J.P.WAUQUIER ; le raffinage du pétrole, procédés de séparation; Edition Technip, Paris (1998)
- [74] R. H. Perry and R.W. Green. Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition. McGraw Hill, USA, 1997.
- [75] J. M. Zaldivar, E. Molga, M. A. Alos, H. Hernandez, and K. R. Westerterp. Aromatic nitrations by mixing acid. Slow liquid-liquid regime. *Chem. Eng. Proc.*,34:543, 1995.
- [76] A.D. Polyenin, A.M. Kutepov, A.V. Vyazmin, D.A. Kazenin. Hydrodynamics, mass and heat transfer in chemical engineering, Topics in Chemical Engineering volume 14,(2002).
- [77] Robert E. Treybal. Mass-Transfer operations, 3<sup>ed</sup> edition, McGRAW-HILL,(1981).
- [78] McCabe and Smith, J.C.,Unit operations of chemical engineering, Seventh Edition McGRAW-HILL.
- [79] Sherwood, Pigford, and Wilke, mass transfer. 2<sup>ed</sup> edition, McGRAW-HILL.

**TITRE :**  
**ETUDE EXPERIMENTALE ET PREDICTIVE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE DU SYSTEME TERNAIRE n-HEPTANE-TOLUENE-ANILINE**

**Résumé**

Les données d'équilibre de liquide-liquide (LLE) des systèmes ternaires sont très importantes pour la simulation, la conception, l'optimisation et le contrôle de l'opération de séparation. Les investigations de LLE sur les systèmes ternaires ont été le sujet de beaucoup d'intérêt ces dernières années.

Dans ce travail nous avons tenu à présenter un développement d'un modèle de transfert de matière, pour la prédiction des équilibres liquide-liquide du système ternaire (n-heptane+toluène+aniline). Plusieurs de théories de transfert de matière sont généralement utilisées pour l'élaboration d'un tel modèle. A notre travail on présentera la loi de transfert de matière, le plus fréquemment utilisée est celle de Maxwell Stefan. Le calcul des paramètres d'interactions est recommandé pour l'estimation des coefficients d'activité. Ces paramètres sont estimés par la minimisation de la fonction objective qui est basée sur une structure simple et adaptée de l'algorithme génétique couplé avec la méthode de Newton-Raphson cet dernier est une procédure séquentielle itérative permet le couplage des équations de l'équilibre et le transfert de matière.

En conclusion, les résultats obtenus de la prédiction de l'équilibre liquide-liquide sont comparés avec les valeurs expérimentales ces résultats obtenus justifient que le procédé d'optimisation recommandé est très pratique pour estimer les paramètres d'interactions du ce système ternaire.

**Mots clés:** Equilibre liquide-liquide; équations Maxwell Stefan; modèle thermodynamique ; algorithme génétique.

**TITLE: EXPERIMENTAL AND PREDICTIVE STUDY OF LIQUID-LIQUID  
EQUILIBRIUM OF TERNARY SYSTEM  
n-HEPTANE-TOLUENE-ANILINE**

**Abstract**

Liquid-liquid equilibrium (LLE) data of ternary systems are very important for simulation, design, optimization and control of separation operation. The LLE investigations of ternary systems have been the subject of much interest in recent years.

In this work we are presenting a development of a model of mass transfer, for the prediction of liquid-liquid equilibrium of the ternary system (n-heptane+toluene+aniline).

Several of theories of mass transfer are generally used for the development of such a model

At our work one will present the law of mass transfer, most frequently used is that of Maxwell Stefan. The calculation of the interactions parameters is recommended for the estimate of the activity coefficients. These parameters are estimated by the minimization of the objective function which is based on a structure simple and adapted genetic algorithm coupled with the Newton-Raphson method this last is an iterative sequential procedure allows the coupling of the equilibrium equations and the mass transfer.

In conclusion, the results obtained of the prediction of liquid-liquid equilibrium are compared with the experimental values these results obtained justify that the process of optimization recommended is very practical to estimate the interactions parameters of this ternary system.

**KEYWORDS:** liquid-liquid equilibrium, Maxwell Stefan equation; thermodynamic model; genetic algorithm.

