

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE
PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
MAGISTER

EN CHIMIE PHYSIQUE

(Option : Chimie Physique et Théorique)

Par

M^{lle} KOUDACHE KAHINA

THEME

EXTRACTION DES HYDROCARBURES
AROMATIQUES :
EFFETS DE LA TEMPÉRATURE ET
APPLICATION DE MODELES

Soutenu publiquement le 13 / 07 /2010 devant le Jury composé de :

M A. BENABOURA	Professeur à l'U.S .T.H.B	Président
M AO. DAHMANI	Maitre de conférences/A à l'U.S .T.H.B	Directeur de mémoire
M A. DAHMANI	Professeur à l'U.S .T.H.B	Examineur
M A. BOUDINA	Maitre de conférences/A à l'U.S .T.H.B	Examineur



S'efforcer de se convaincre soi-même de la vérité qu'on a entrevue est le premier pas vers le progrès ; persuader les autres est le second. Il en est un troisième, peut-être moins utile, mais fort enviable néanmoins, qui est de convaincre ses adversaires.

*Louis Pasteur
(1822-1895).*

REMERCIEMENTS

Ce travail à été effectué au laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire de l'université des sciences et de la technologie HOUARI BOUMEDIENE, sous la direction de Monsieur AOMAR DAHMANI.

C'est en premier lieu à Madame AMEL BENADDA de m'avoir permis à réaliser et à fabriquer la colonne Utilisée dans ce travail.

Je remercie ensuite tous les membres du jury, à commencer par le professeur AHMED BENABOURA, pour avoir accepté de Présider cette thèse et de m'avoir autorisé à effectuer les expérimentations au sein de son laboratoire ; laboratoire de Synthèse Macromoléculaire et Thio-organique Macromoléculaire ; au professeur ABDELLAH DAHMANI et Monsieur ALI BOUDINA Maître de Conférences à l'Université des sciences et de la technologie HOUARI BOUMEDIENE d'avoir acceptés d'examiner ce travail.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à chaque membre du laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire, tout particulièrement à Monsieur A. RAMDANE pour ses conseils et sont soutien.

Je garderai un très bon souvenir des différents membres du laboratoire de Synthèse Macromoléculaire et Thio-organique Macromoléculaire.

Je dois également avouer que mes amis, chacun par son non, ont pris une part importante pour leurs patiences à mes lassitudes.

Si je laisse Monsieur AOMAR DAHMANI en dernier, c'est parce qu'il m'est vraiment difficile de le remercier comme il se doit ; car si ce travail de recherche s'est achevé et si ce manuscrit a vu le jour, c'est en grande partie dû à son implication maximale, du début à la fin. L'avoir eu comme directeur de thèse a été l'une des clés de ma réussite.

En fin, mes derniers mots sont adressés à ma source d'énergie : mes parents, pour leurs soutiens, encouragements plus important qu'ils ne le croient.

Lettres grecques :

$\alpha_{st,i}$	Fraction de surface de type (s) et de type (t).
ξ_i	Fraction de surface du constituant i dans le modèle du réseau rigide.
θ_m	Fraction de surface du groupe k dans le mélange.
Ψ_{nm}	Paramètres du coefficient d'activité résiduel, fonction des paramètres d'interactions de groupe.
Γ_k	Coefficient d'activité résiduel du groupe k dans la solution.
$\Gamma_k^{(i)}$	Coefficient d'activité du groupe k dans une solution contenant des molécules de type i.
θ_i	Fraction moléculaire de surface du constituant i.
Φ_i	Fraction moléculaire de volume du constituant i.
$\mu_i^\alpha, \mu_i^\beta$	Potentiel chimique du constituant i dans la phase α et la phase β .
γ_{ki}	Le nombre de groupes k dans la molécule du constituant i.
Φ_i'	Fraction volumique du constituant i dans le modèle <i>UNIFAC</i> (Dortmund).
α_s	La fraction de surface.
ε_{ss}	Energie de liaison.
ξ_i	La fraction de surface du constituant i dans le mélange.
α_s	La fraction de surface de l'aire de type (s) dans le système.
α_{si}	La fraction de surface de l'aire de type (s) dans la molécule i.
$\alpha_{j,i}, \alpha_{i,j}$	Paramètre empirique de non hasard.
$\Delta u_{12}, \tau_{i,j}$	Paramètres ajustable.
γ_i	Coefficient d'activité.

Indices

St	Paramètres d'interechange dans le modèle du réseau rigide.
i, j	Type de constituant.
k	type de groupe.
exp	valeur expérimentale.
cal	valeur calculée.
int	interechange.
comb	combinatoire.

Exposants

E	grandeur d'excès.
L	phase liquide.
α, β	Relatif à la phase 1 et 2.
S	Relatif à la phase riche en solvant.

Liste des symboles

A Relatif à la phase riche en alcane.

Lettres minuscules

h	Enthalpie molaire (J.mol^{-1}).
g	Energie de Gibbs molaire (J.mol^{-1}).
x_i	Fraction molaire du constituant i .
r_i	Volume relative de Van der Waals du composé i .
q_i	Surface relative de Van der Waals du composé i .
g_{st}	Enthalpie libre molaire d'interchange (J.mol^{-1}).
h_{st}	Enthalpie molaire d'interaction dans le modèle du réseau rigide.
g_{ij}	Energie de Gibbs molaire d'interaction entre les composés i, j .
k, i	Nombre de groupes k présents dans le mélange pour l'espèce i .
a_{mn}	Paramètre d'interaction entre les différents groupes.
g^E	Energie de Gibbs d'excès.
r^2	Coefficient de corrélation.
q_{si}	la surface relative totale de type s sur une molécule de type i .
$a_{mn} \neq a_{nm}$	paramètres d'interaction de groupes dans le modèle UNIFAC

Lettres majuscules

R	Constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).
$C_{st,1}^{DIS/QUC}$	Coefficient d'énergétique d'interchange.
$C_{st,2}^{DIS/QUC}$	Coefficient d'énergétique d'interchange.
$C_{st,3}^{DIS/QUC}$	Coefficient d'énergétique d'interchange.
T°	Température standard.
V_g	Volume du groupe g donnée par Bondi.
A_i	Paramètres ajusté du polynôme.
F	La fonction objective minimisée.
A, B	Les paramètres de corrélation.
W_1, W_2, W_3	Les fractions massiques de l'alcane, l'aromatique et le solvant respectivement.
$k_{1/3}, k_{2/3}$	Les facteurs de réponses.
k	Coefficient de distribution.
S	La sélectivité.

LISTE DES SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE

I- Détermination expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide -liquide.....	4
I-1-1-Introduction.....	4
I-1-2-Produits utilisés.....	5
I-1-3-Dispositif de mesure.....	6
I-1-4-Mode opératoire.....	8
I-1-5-Analyse des phases.....	10
I-1-6-Résultats expérimentaux.....	13
I-1-7-Sélectivité du solvant.....	23
I-1-8-Distribution de l'aromatique entre le solvant et l'alcane.....	24
I-1-9-Conclusion.....	27
I-2- Corrélations des données d'équilibre liquide- liquide.....	28

CHAPITRE II : PARTIE THEORIQUE

II-1-Généralité sur les Systèmes ternaires.....	41
II-1-1-Introduction.....	41
II-1-2-Représentation Graphique.....	41
II-1-3-Propriétés du triangle des compositions.....	42
II-1-4-Systèmes ternaires.....	44
II-1-5-Détermination du Point critique.....	47
II-2- Modèles thermodynamiques.....	49
II-2-1-Introduction.....	49
II-2-2- Méthodes de contributions de groupes.....	49
II-2-3- Modèle UNIFAC.....	50
II-2-4- théorie du réseau rigide.....	53
II-2-4-1- Introduction.....	53
II-2-4-2- Modèle DISQUAC	53
II-2-4-2-1-Contribution dispersive.....	55
II-2-4-2-1-Contribution quasichimique.....	55

II-2-4-Modèle NRTL.....	57
II-2-5-Conclusion.....	60
CHAPITRE: III APPLICATION DES MODELES THERMODYNAMIQUES	
III-1-Introduction.....	61
III-2-Application du modèle NRTL.....	61
III-3- application du modèle DISQUAC.....	65
III-3-1-Paramètres géométriques.....	65
III-3-2-Paramètres d'interactions.....	65
III-4-Conclusion.....	71
COCLUSION GENERALE.....	72
BIBLIOGRAPHIE.....	73
ANNEXE.....	76

L'utilisation de composés chimiques issus du pétrole est très vaste. Les hydrocarbures aromatiques (BTEX) par exemple, sont intensivement utilisés comme solvants. Ils sont aussi utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme réactifs dans des procédés de fabrication d'autres composés chimiques [1], la séparation des hydrocarbures aliphatique des aromatiques à été un domaine de recherche active [2-8], ce qui a mené de nombreux chercheurs à étudié les équilibres liquide-liquide pour les mélanges ternaires et quaternaires par solvant [9-16].

Quand deux ou plusieurs phases sont en équilibre, la question essentielle est de savoir, dans des conditions données de température par exemple, comment les composés impliqués se partagent entre ces phases. Dans le cas de l'extraction liquide - liquide, la réponse à cette question est déterminante pour la mise au point et le dimensionnement d'un procédé de séparation. La littérature nous fournit un certain nombre de données relatives aux domaines de miscibilité de mélanges binaires, ternaires et quaternaires ; mais celles-ci sont souvent fragmentaires et donc insuffisantes.

D'un autre côté, l'étude des interactions moléculaires dans les mélanges liquides est d'une importance fondamentale pour la compréhension et la prévision de leurs propriétés physico chimiques. Ces interactions moléculaires dépendent en général de la forme, de la taille des molécules et de facteurs énergétiques liés aux différents types de forces agissants entre les molécules. Les modèles thermodynamiques tiennent compte autant que faire ce peut de ces réalités.

Différents modèles semi prédictifs ont été développés. Ces modèles empiriques utilisent des paramètres d'interaction ajustables sur des données expérimentales souvent manquantes. Parmi ces modèles donnant les expressions des coefficients d'activités, on peut citer les équations de Wilson [17], NRTL [17], UNIQUAC et UNIFAC [18-20]. Ces modèles s'appliquent aux systèmes à multi composants tout en utilisant seulement des paramètres relatifs aux systèmes binaires, d'autre part le développement des ordinateurs permet l'utilisation directe d'un ensemble de programme et rend l'usage des méthodes de calcul des équilibres plus avantageux.

Cependant certaines grandeurs comme les chaleurs de mélanges, les enthalpies libres d'excès ne sont pas suffisamment bien prédites en fonction de la température. En général cela dû à la faible dépendance des paramètres de ces modèles en fonction de la température. L'équilibre entre phases liquides (équilibre liquide – liquide dans un système ternaire) n'est en général pas suffisamment bien décrit lui aussi en fonction de la température : Dans la plus part des modèles empiriques et semi empiriques, l'enthalpie libre d'excès ne dépend de la température que par le terme RT .

Actuellement les méthodes de groupes restent d'un grand apport dans la prévision des propriétés de corps purs et de mélanges [21].

Dans ce sens, des auteurs ont proposé des modifications à des modèles tels qu'UNIFAC [22] en exprimant des paramètres en fonction de la température. Des améliorations ont donc été apportées pour le calcul des chaleurs de mélange et d'enthalpies libres d'excès.

Le modèle à contribution de groupes DISQUAC [23,24] utilise des paramètres de groupes dépendant de la température. Si ce modèle a très largement été utilisé pour la prédiction des équilibres entre phases tels que les équilibres liquide - solide et liquide - vapeur, il n'a par contre pas été suffisamment testé pour la description des équilibres liquide – liquide, particulièrement dans le cas des systèmes ternaires.

Il faut noter à ce stade, que bien que les équilibres liquide – liquide des systèmes ternaires formés par des alcanes, des aromatiques et des solvants tels le DMSO et le DMF aient fait l'objet de nombreuses études à travers la littérature [25], l'aspect expérimental de ce travail consiste en la détermination de diagramme de phases liquide – liquide de systèmes ternaires formés par l'heptane, le cyclohexane, le toluène, le DMSO et le DMF. Ces systèmes ternaires ont été étudiés à deux températures : 298.15 et 318.15 K. Certains de ces systèmes sont originaux soit par leurs combinaisons, soit par la température à laquelle ils ont été étudiés

L'objectif de ce travail est donc surtout de tester le modèle à contributions de groupes DISQUAC dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide – liquide de systèmes ternaires à différentes températures, pour cela ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Une présentation des principaux produits utilisés, ainsi que le mode opératoire et la méthode d'analyse feront l'objet du 1^{er} chapitre. Dans une seconde section, il sera présenté la corrélation des données d'équilibre liquide-liquide.

Le chapitre II sera consacré à une vue générale sur les mélanges ternaire, une présentation des différents modèles thermodynamiques, on évoquera aussi l'intérêt des méthodes de contributions de groupes.

Dans le chapitre III, les résultats des modèles NRTL et DISQUAC sont présentés.

Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale.

I-1-Introduction :

L'étude expérimentale des diagrammes d'équilibre entre deux phases liquides dans des systèmes ternaires est en générale assez délicate. Dans le cas le plus simple on a deux constituants partiellement miscibles l'un dans l'autre et un troisième, miscible en toutes proportions dans les deux premiers. Ce type de systèmes trouve une application très courante dans les procédés de séparation : L'extraction liquide – liquide [26].

Les problèmes les plus importants et les plus déterminants dans la qualité des résultats expérimentaux obtenus sont ceux liés aux conditions opératoires permettant de réaliser un bon équilibre entre deux phases liquides. Les méthodes d'analyse des phases liquides en équilibre ainsi que les précautions nécessaires pour mener à bien ces analyses sont tout aussi déterminantes dans la qualité des mesures.

Dans cette partie expérimentale, deux solvants très utilisés dans l'extraction liquide – liquide ont été choisis : Le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la N, N diméthylformamide (DMF). Les alcanes sont représentés par l'heptane, les cycles saturés par le cyclohexane et les dérivés aromatiques par le toluène.

Le diméthylsulfoxyde et la N, N diméthylformamide sont partiellement miscibles dans l'heptane ou le cyclohexane, tandis que le toluène est miscible en toute proportion dans le DMSO, la DMF, l'heptane et le cyclohexane.

Les diagrammes d'équilibre liquide – liquide des systèmes ternaires à étudier sont donc :

Heptane + DMSO + Toluène à 298.15 K

Heptane + DMSO + Toluène à 318.15 K.

Cyclohexane + DMSO + Toluène à 298.15 K

Cyclohexane + DMSO + Toluène à 318.15 K.

Heptane + DMF + Toluène à 298.15 K

Heptane + DMF + Toluène à 318.15 K.

Cyclohexane + DMF +Toluène à 298.15 K

Cyclohexane + DMF +Toluène à 318.15 K.

Les deux températures 298.15K et 318.15K ont été choisies suffisamment distantes pour mieux mettre en évidence l'effet de la température sur les équilibres liquide – liquide étudiés.

I-2-Produits utilisés :

Les produits utilisés n'ont pas fait l'objet de purification spéciale pour une meilleure pureté. Une pureté supérieure à 99% est en général suffisante dans ce type de mesures [27,28]. Le DMSO et le DMF sont connues comme étant des produits hygroscopiques. Pour cela une précaution particulière a été prise : Des grains ou billes de tamis moléculaires ont été introduits dans les flacons contenant ces solvants dans le but de piéger les faibles quantités d'eau dont les valeurs sont respectivement 0.2% et 0.15%.

Dans le tableau I-1, la formule, l'origine, la pureté, la température d'ébullition, la masse molaire ainsi que la densité des produits utilisés sont reportés.

Tableau I-1 : Produits utilisés

Composé	Formule	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Origine	Pureté	Densité (d_4^{20})
diméthyle sulfoxide (DMSO)	$(CH_3)_2SO$	78.13	190,85	Fluka	>99%	1.104
N-N dimethyl-formamide (DMF)	C_3H_7NO	73.09	153	Fluka	>99%	0.949
Toluène	C_7H_8	92.14	110,58	Fluka	>99%	0.860
Heptane	C_7H_{16}	100.20	98,42	Fluka	>99%	0.684
Cyclohexane	C_6H_{12}	84.16	80,75	Fluka	>99%	0.780

I-3-Dispositif de mesure :

La cellule où se trouvent les phases à étudier est un ballon de 100 ml à fond rond et à col rodé. Comme le montrent les figures I-1 et I-2, ce ballon est plongé dans un bain thermostaté où une température est maintenue constante à ± 0.1 degrés. La température du bain est mesurée à l'aide d'un thermomètre à mercure gradué au dixième pré.

L'agitation du mélange dans le ballon est assurée à l'aide d'un agitateur magnétique de type VARIOMAG et d'un barreau aimanté enrobé de téflon.

Après équilibre, des échantillons de chaque phase sont prélevés à l'aide de micro seringues et analysés par chromatographie en phase gazeuse (GPC).

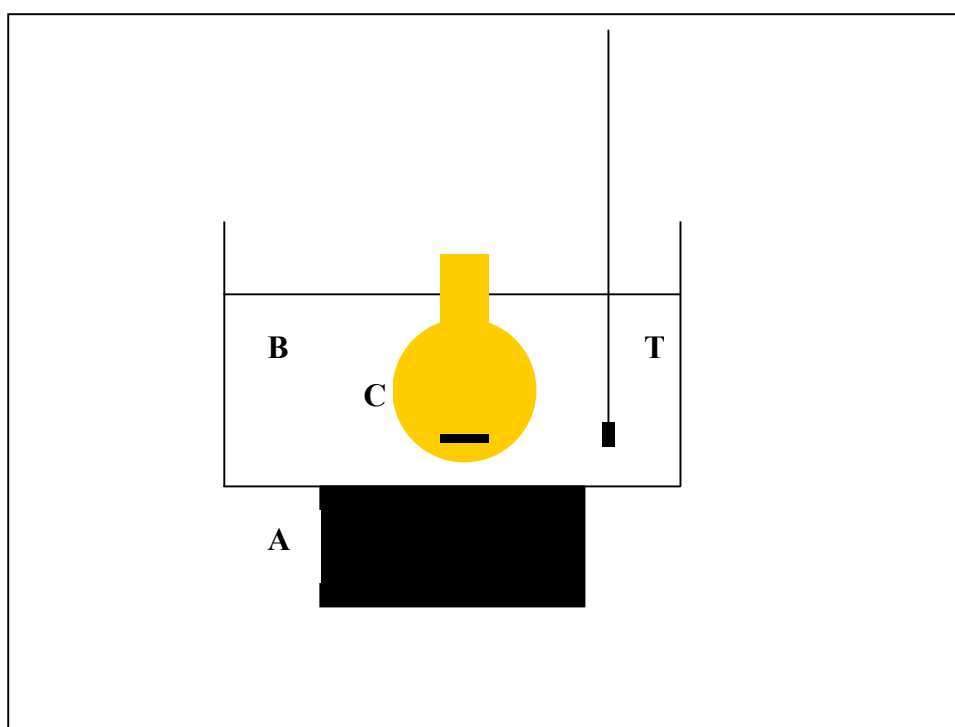


Figure I-1 : Dispositif de mesures. **A** : Agitateur magnétique ; **B** : Bain thermostaté ; **C** : Cellule de mélange ; **T** : Thermomètre.



Figure I-2 : Photo du dispositif de mesure

I-4-Mode opératoire :

Un mélange binaire de DMSO (ou DMF) avec un hydrocarbure (heptane ou cyclohexane) est préparé. Les quantités des deux composés sont dans un rapport connu exactement et au voisinage de l'unité. On ajoute alors une quantité déterminée de toluène. Les compositions (fractions massiques) sont données dans les tableaux I-2 à I-5.

Tableau I-2 : Compositions du mélange {Heptane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)}

Heptane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)		
W_1	W_2	W_3
0,3608	0,0567	0,5824
0,3414	0,1073	0,5511
0,2811	0,2651	0,4537
0,2389	0,3754	0,3856
0,1949	0,4903	0,3147
0,1736	0,5459	0,2803

Tableau I-3 : Compositions du mélange {Cyclohexane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)}

Cyclohexane (1) +Toluène (2) +DMSO (3)		
W_1	W_2	W_3
0.3370	0.1858	0.4771
0.2842	0.3134	0.4023
0,2636	0,3731	0,3632
0.2457	0.4064	0.3478
0.2230	0.4612	0.3157

Tableau I-4 : Compositions du mélange {Heptane (1) +Toluène (2) + DMF (3)}

Heptane (1) +Toluène (2) + DMF (3)		
W ₁	W ₂	W ₃
0,3929	0,0617	0,5453
0,3701	0,1163	0,5135
0,3497	0,1649	0,4853
0,3315	0,2084	0,460
0,3151	0,2476	0,4372

Tableau I-5 : Compositions du mélange {Cyclohexane (1) +Toluène (2) + DMF (3)}

Cyclohexane (1) +Toluène (2) +DMF (3)		
W ₁	W ₂	W ₃
0,4455	0,0122	0,5422
0,4401	0,024	0,5355
0,4249	0,0585	0,5170
0,4012	0,1105	0,4882

Le mélange ternaire est alors vigoureusement agité à température constante. Dans ce type de problème un temps suffisant d'agitation est nécessaire. Au bout de deux heures maximum, l'agitation est arrêtée. Après l'agitation, la décantation est amorcée et les deux phases liquides commencent à s'équilibrer. Le temps d'équilibre des deux phases liquides est en générale assez long. Le mélange bien agité est alors laissé toute une nuit (environ 16 heures) à température constante pour que les deux phases s'équilibrent au mieux (diffusion relativement lente). Après décantation, on obtient deux phases. L'une des phases est riche en solvant (DMSO ou DMF). C'est la phase inférieure (plus lourde). La deuxième phase est riche en heptane (ou cyclohexane). C'est la phase supérieure (plus légère). Les deux phases sont transparentes avec une interface bien définie.

Des micro-seringues sont utilisées pour faire des prélèvements des phases inférieure et supérieure.

I-5-Analyse des phases :

Les échantillons de chaque phase ont été analysés pour déterminer leurs compositions. L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse [27-29]. (CPG) de type Varian modèle 3700 et équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le schéma général d'un chromatographe est donné par la figure I-3.

Avant de procéder à l'analyse proprement dite, des mesures d'étalonnage ont été effectuées. Des solutions étalons de mélanges ternaires ont été préparées par pesées. La précision de la balance utilisée est de $\pm 0.001\text{g}$. Ce qui correspond à des erreurs relatives sur les masses de l'ordre de 0.1%. Les fractions massiques sont alors évaluées à moins de 0.5%.

Un échantillon de 0.5 μl a été injecté pour chaque solution. Les surfaces des pics relatifs à chacun des trois constituants sont données par un intégrateur de type HEWLETT PACKARD COMPANY 1980 modèle 3390.

L'analyse des solutions étalon permet de déterminer les facteurs de réponse $k_{1/3}$ et $k_{2/3}$ définis par les relations suivantes :

$$\frac{W_1}{W_3} = k_{1/3} \frac{S_1}{S_3} \quad (\text{I.1})$$

$$\frac{W_2}{W_3} = k_{2/3} \frac{S_2}{S_3} \quad (\text{I.2})$$

La reproductibilité des facteurs de réponse mesurés est inférieure à 0.3%. Les valeurs des coefficients $k_{1/3}$ et $k_{2/3}$ sont reportées dans le tableau I-6.

Une fois les facteurs de réponse $k_{1/3}$ et $k_{2/3}$ connus, la mesure des surfaces des pics des constituants (1), (2) et (3) permet de calculer leurs pourcentages massiques W_1 , W_2 et W_3 par la résolution des équations simples suivantes :

$$\frac{W_1}{W_3} = k_{1/3} \frac{S_1}{S_3} = C_1 \quad (\text{I. 3})$$

$$\frac{W_2}{W_3} = k_{2/3} \frac{S_2}{S_3} = C_2 \quad (\text{I. 4})$$

La somme des fractions massiques faisant 1, on en déduit :

$$C_1 W_3 + C_2 W_3 + W_3 = 1 \quad (\text{I.5})$$

$$W_3 = \frac{1}{(1 + C_1 + C_2)} \quad (\text{I.6})$$

D'où :

$$W_1 = C_1 W_3 \quad (\text{I.7})$$

et

$$W_2 = C_2 W_3 \quad (\text{I.8})$$

Enfin, il faut signaler que les produits utilisés ont été séparés par une colonne préparée au laboratoire, d'une longueur de 2 mètres environ, d'un diamètre extérieur 1/8 de pouce (un pouce = 2,54 cm) au quel correspond le diamètre intérieur de 2 mm, cette colonne est un tube étroit en acier inoxydable rempli d'une phase stationnaire fixée sur un support (3% Carbowax 20M (polyéthylenglycool de poids moléculaire moyen 15000 à 20000), Chromosorb W (White)-HP. 100-120 Mesh).

Les conditions générales d'utilisation du chromatographe sont résumées dans le tableau I-7.

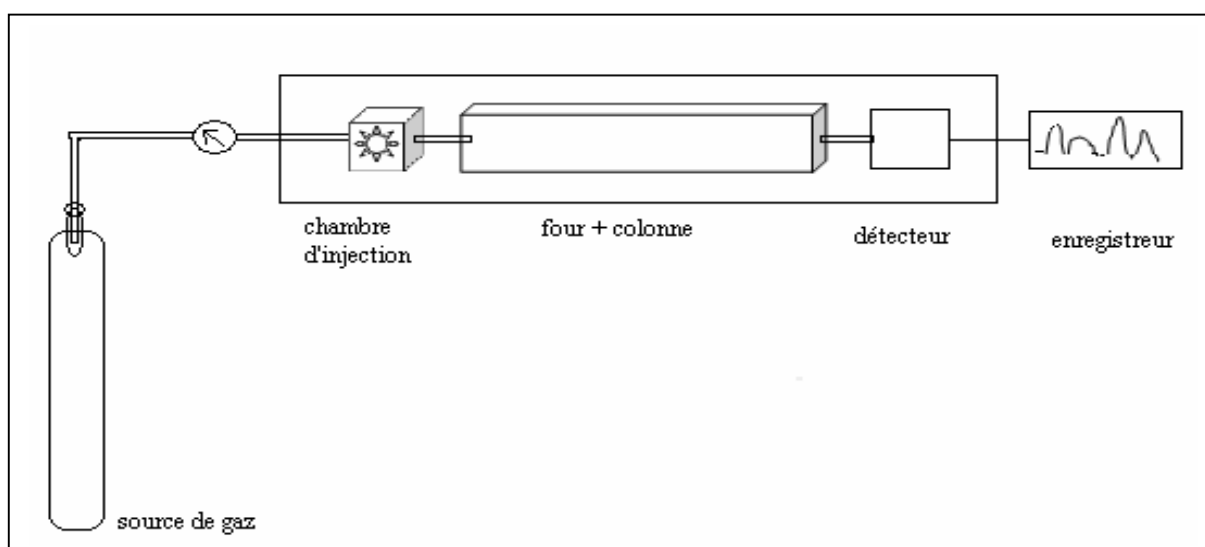
Tableau I- 6 : Facteurs de réponse $k_{1/3}$ et $k_{2/3}$

Ternaire	$k_{1/3}$	$k_{2/3}$
Heptane + DMSO + Toluène	0.342	0.240
Cyclohexane + DMSO +Toluène	0.304	0.239
Heptane + DMF + Toluène	0.148	0.146
Cyclohexane + DMF +Toluène	0.089	0.147

Tableau I-7 : Conditions opératoires du chromatographe en phase gazeux

Température du four	55-200°C (40K.min ⁻¹)
Température du détecteur	300°C
Température de l'injecteur	250°C
Colonne	3% Carbowax 20M (polyéthylenglycool de poids moléculaire moyen 15000 à 20000), Chromosorb W-HP. 100-120Mesh.
Gaz vecteur	Azote (N ₂)
Débit	35 ml.mn ⁻¹

Figure I-3 : Le schéma général du chromatographe en phase gazeuse.



Les différentes parties de la figure 3 sont explicitées comme suite :

Source de gaz : C'est l'arrivée du gaz vecteur (de l'azote dans le cas de ce travail), Le gaz vecteur doit être chimiquement inerte par rapport à la phase stationnaire [30]. L'appareil utilisé est muni d'un indicateur de débit du gaz vecteur qui doit être contrôlé [28,29].

Chambre d'injection ou injecteur : A ce niveau du chromatographe il y a une vaporisation instantanée de l'échantillon introduit. La vapeur ainsi formée est entraînée par le gaz vecteur vers l'entrée de la colonne [28,29].

Four + colonne : Dans le four où la température est régulée, se trouve la pièce maîtresse, la colonne [28,29], dans laquelle est enfermé le substrat qui va engendrer le processus de migration différentielle des éléments du mélange à analyser. La colonne utilisée est en acier inoxydable et remplie d'une phase support (3% Carbowax 20M, Chromosorb W-HP. 100-120Mesh).

Détecteur : Cet élément du chromatographe détecte le passage des produits contenus dans l'échantillon injecté, ces substances modifient une propriété physique ou parfois chimique du gaz vecteur et ces variations sont transformées par le détecteur en signaux électriques qui sont amplifiés et transcrits sous forme graphique par l'enregistreur. Le détecteur peut être à conductivité thermique (TCD) ou à ionisation de flamme (FID) [28,29].

Enregistreur : Les tracés différentiels obtenus sous forme d'une courbe sensiblement gaussienne correspondent à une chaque substance isolée dont les surfaces sont proportionnelles aux concentrations [28,29]. Actuellement on utilise souvent des intégrateurs quand on a besoin d'évaluer la surface d'un pic, un tracé chromatographique est exposé sur les figures I-4(a et b).

I-6-Résultats expérimentaux :

Les valeurs des compositions expérimentales (fractions massiques) des mélanges ternaires étudiés aux différentes températures sont consignées dans les tableaux I- 8 à I-11.

Les diagrammes ternaires des huit systèmes étudiés sont reportés sur les figures I-5à I-12.

Figure I-4 (a): Chromatogramme du mélange Heptane + Toluène + DMSO .

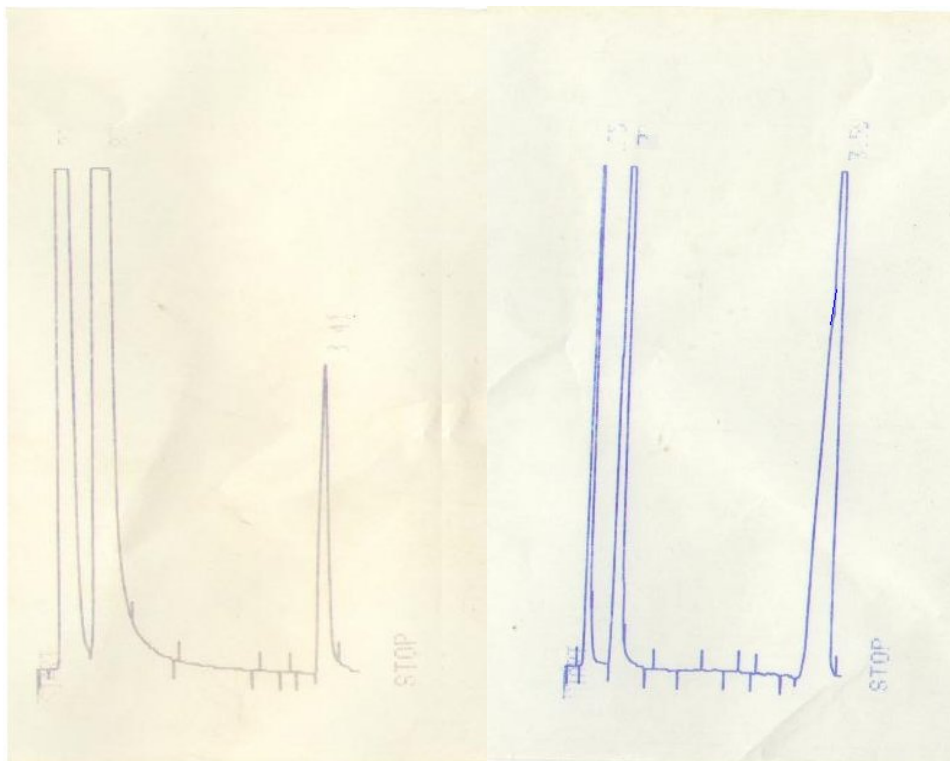


Figure I-4 (b): Chromatogramme du mélange Cyclohexane + Toluène + DMF.

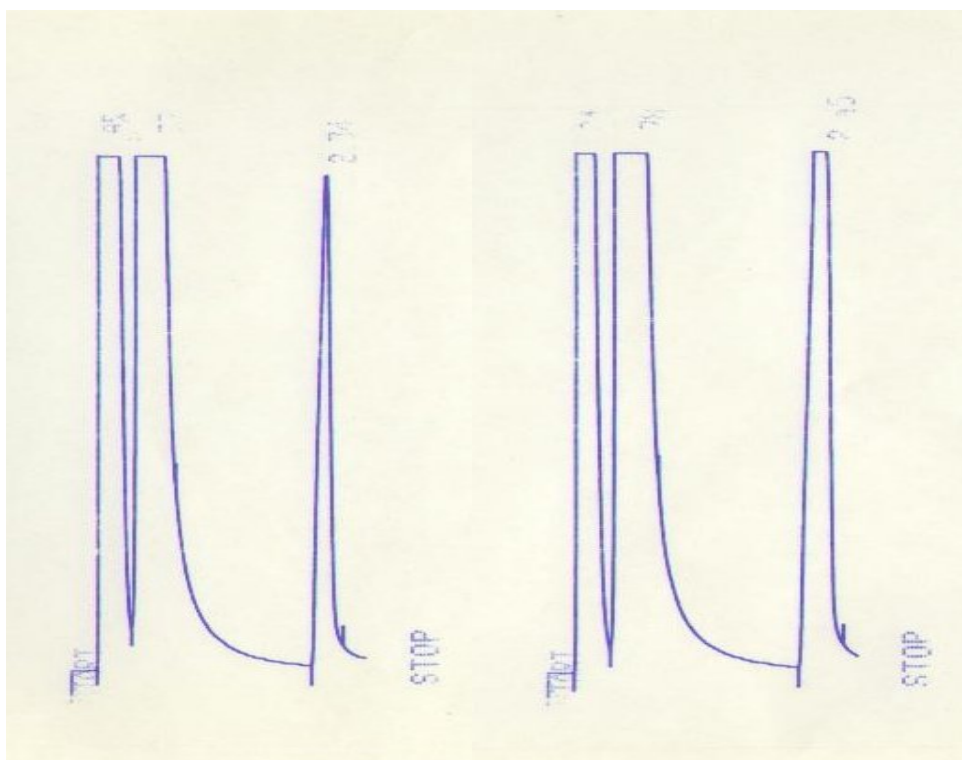


Tableau I-8 : Equilibre liquide – liquide du système ternaire heptane+toluène+DMSO.

W_1^A	W_2^A	W_3^A	W_1^S	W_2^S	W_3^S	K	S
Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) à T=298.15K							
0,907	0,093	0.000	0,010	0,024	0,966	0,258	23,406
0,849	0,151	0.000	0,011	0,055	0,934	0,364	28,112
0,691	0,299	0,010	0,027	0,197	0,776	0,658	16,862
0,544	0,433	0,023	0,03	0,315	0,655	0,727	13,191
0,386	0,542	0,072	0,047	0,417	0,536	0,769	6,318
0,248	0,555	0,197	0,110	0,514	0,376	0,926	2,088
Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) à T=318.15K							
0,905	0,090	0,005	0,022	0,032	0,946	0,355	14,626
0,828	0,163	0,009	0,028	0,093	0,879	0,570	16,872
0,685	0,293	0,022	0,025	0,188	0,787	0,642	17,581
0,541	0,414	0,045	0,043	0,286	0,671	0,691	8,691
0,367	0,526	0,107	0,056	0,450	0,494	0,855	5,606

Tableau I-9 : Equilibre liquide – liquide du système ternaire cyclohexane + toluène + DMSO.

W_1^A	W_2^A	W_3^A	W_1^S	W_2^S	W_3^S	K	S
Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) à T=298.15K							
0,659	0,292	0,049	0,049	0,115	0,836	0,394	5,297
0,523	0,405	0,072	0,092	0,212	0,696	0,523	2,976
0,442	0,454	0,104	0,109	0,269	0,622	0,592	2,403
0,408	0,473	0,119	0,112	0,292	0,596	0,617	2,249
0,334	0,512	0,154	0,148	0,359	0,493	0,701	1,582
Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) à T=318.15K							
0,619	0,317	0,064	0,076	0,126	0,798	0,397	3,237
0,507	0,407	0,086	0,109	0,223	0,668	0,548	2,548
0,423	0,436	0,141	0,137	0,286	0,577	0,656	2,025
0,380	0,452	0,168	0,141	0,322	0,537	0,712	1,920

Tableau I-10 : Equilibre liquide – liquide du système ternaire heptane + toluène + DMF.

W_1^A	W_2^A	W_3^A	W_1^S	W_2^S	W_3^S	K	S
Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à T=298.15K							
0,833	0,071	0,096	0,054	0,052	0,894	0,732	11,298
0,76	0,122	0,118	0,068	0,091	0,841	0,746	8,336
0,636	0,188	0,176	0,092	0,113	0,795	0,601	4,155
0,589	0,218	0,193	0,122	0,177	0,701	0,812	3,920
0,475	0,249	0,276	0,174	0,22	0,606	0,883	2,412
Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à T=318.15K							
0,742	0,065	0,193	0,094	0,047	0,859	0,723	5,708
0,645	0,12	0,235	0,143	0,100	0,757	0,833	3,759
0,419	0,169	0,412	0,306	0,153	0,541	0,905	1,240

Tableau I-11 : Equilibre liquide – liquide du système ternaire cyclohexane + toluène + DMF.

W_1^A	W_2^A	W_3^A	W_1^S	W_2^S	W_3^S	K	S
Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à T=298.15K							
0,904	0,008	0,088	0,08	0,007	0,913	0,875	9,887
0,856	0,037	0,107	0,111	0,036	0,853	0,973	7,503
0,768	0,071	0,161	0,123	0,053	0,824	0,746	4,661
0,649	0,134	0,217	0,161	0,103	0,736	0,769	3,098
Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à T=318.15K							
0,706	0,019	0,275	0,136	0,005	0,859	0,263	1,366
0,586	0,032	0,382	0,166	0,030	0,804	0,937	3,309

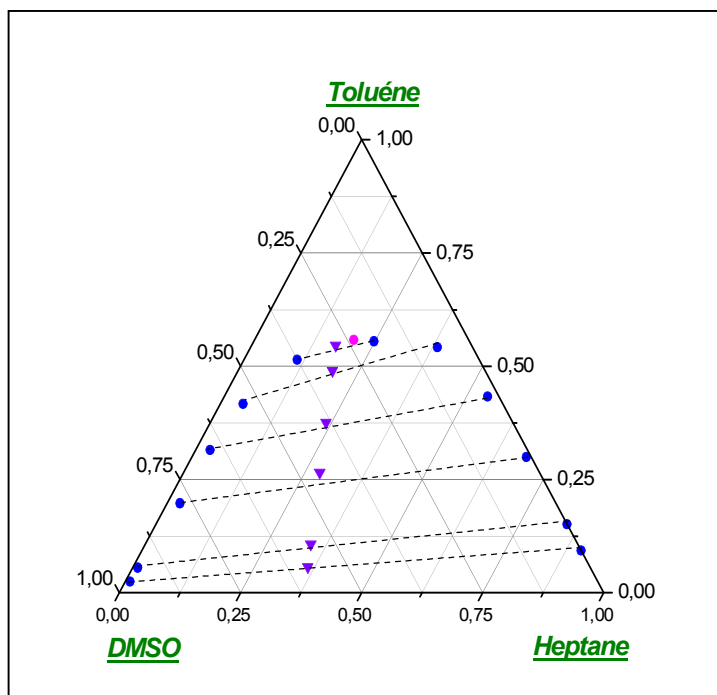


FIGURE I-5: Diagramme d'équilibre liquide-liquide du mélange Heptane (1) + Toluène (2) +DMSO (3) à $T=298.15\text{K}$.

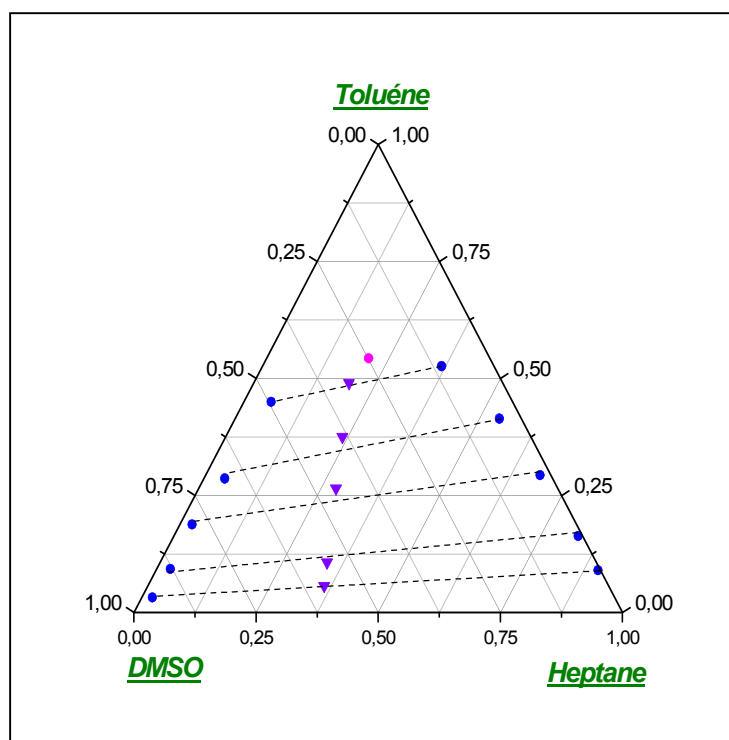


FIGURE I-6 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du mélange Heptane (1) + Toluène (2) +DMSO (3) à $T=318.15\text{K}$.

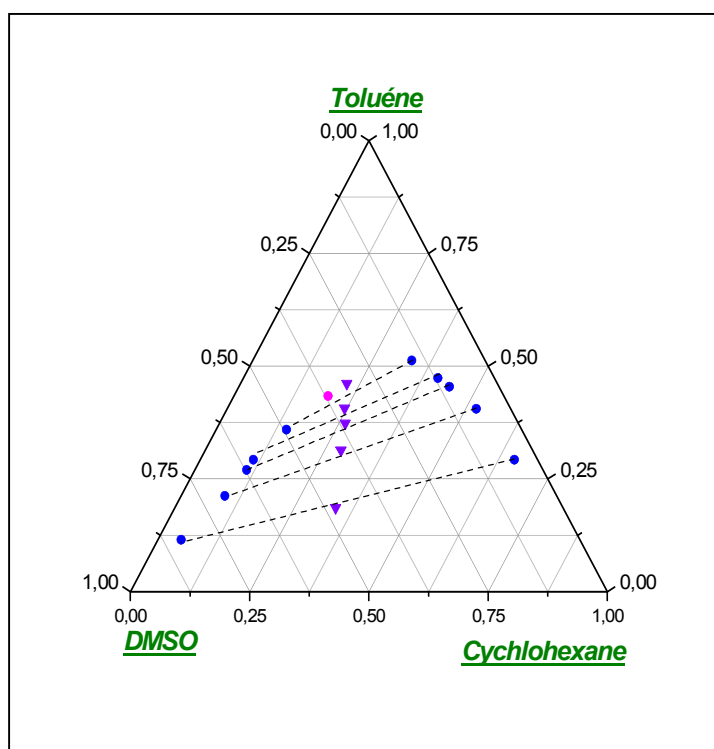


FIGURE I-7 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du mélange Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) à $T=298.15\text{K}$

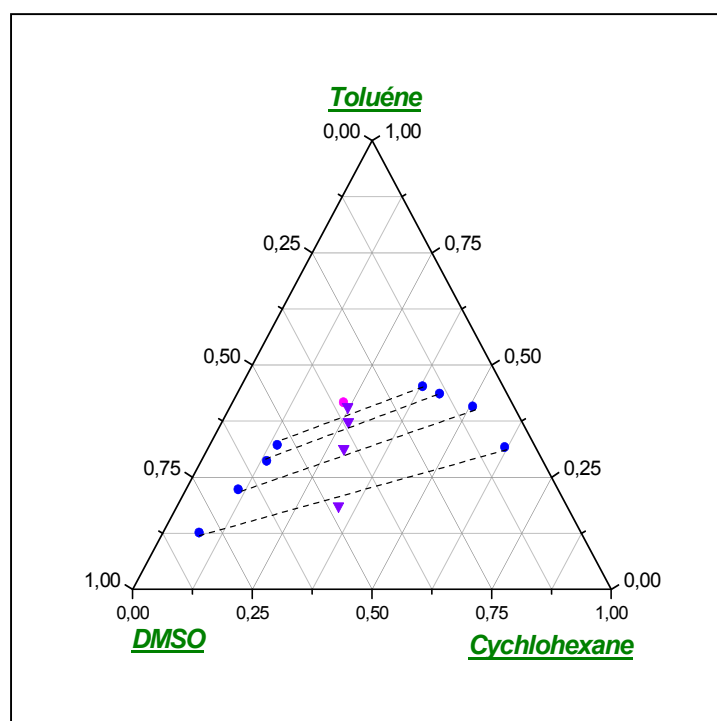


FIGURE I-8 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du mélange Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) à $T=318.15\text{K}$

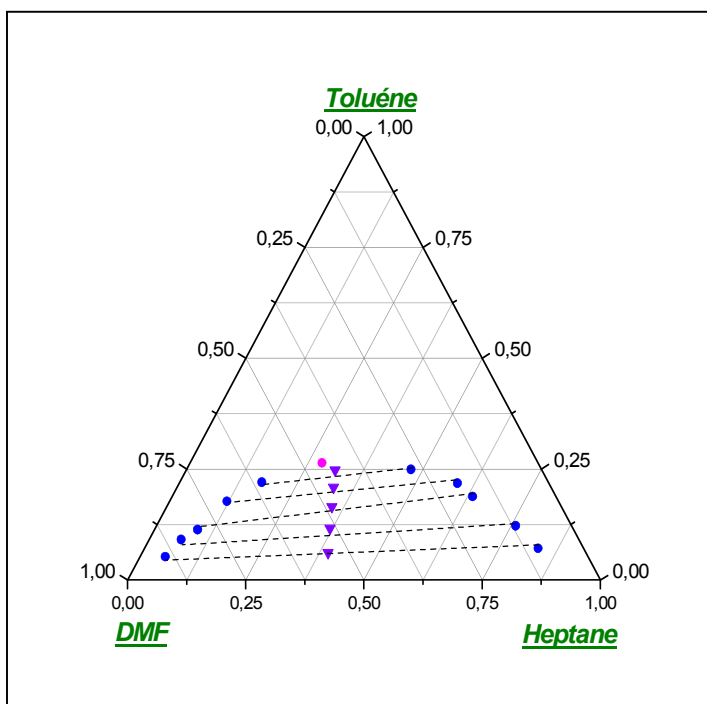


FIGURE I-9 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du mélange Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à $T=298.15\text{K}$

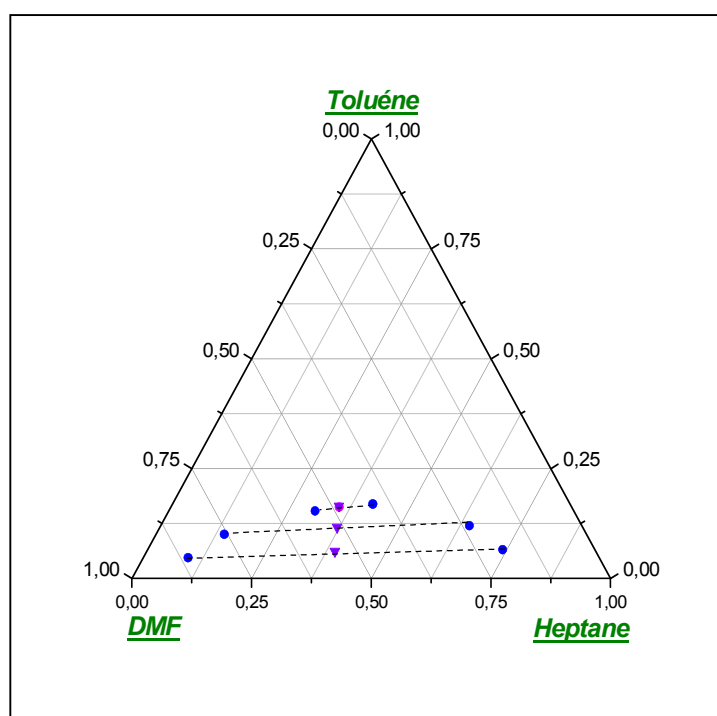


FIGURE I-10 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du mélange Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à $T=318.15\text{K}$

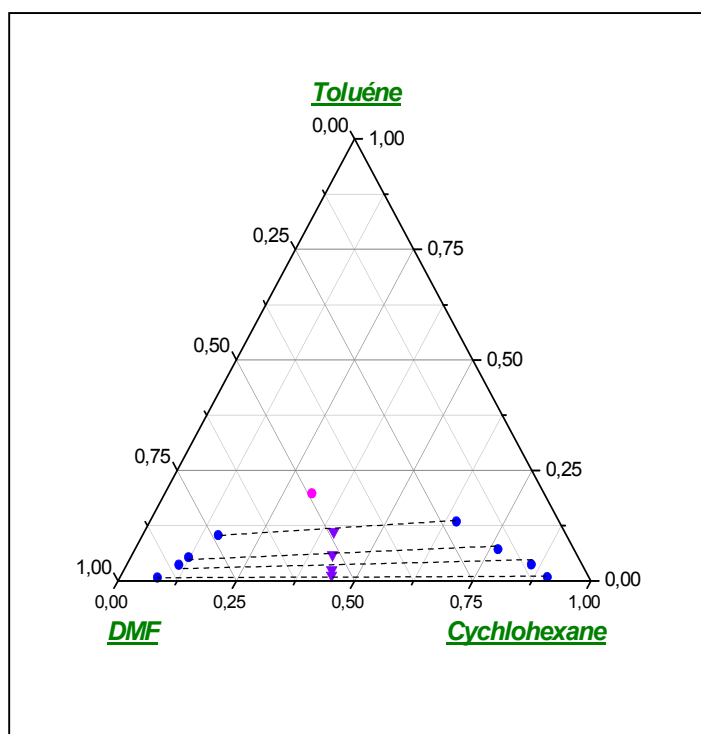


FIGURE I-11 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du mélange Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à $T=298.15\text{K}$

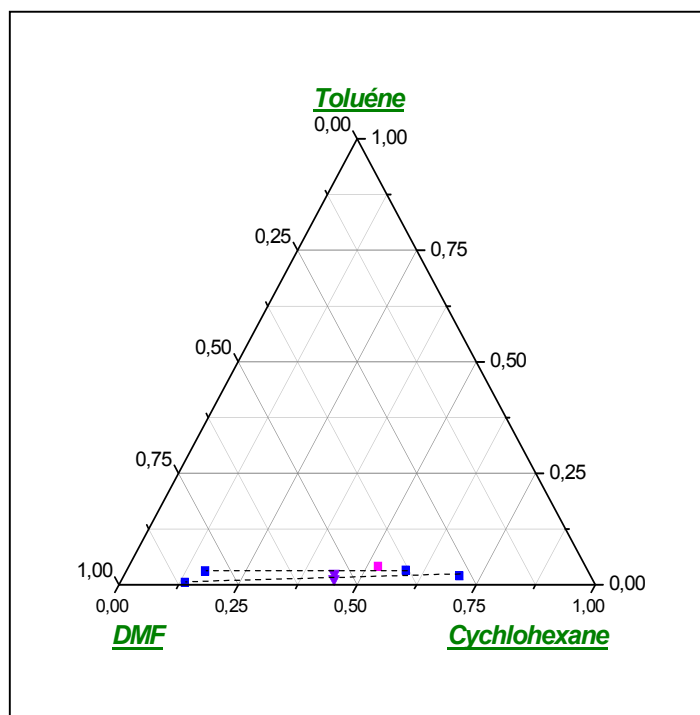


FIGURE I-12 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du mélange Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF(3) à $T=318.15\text{K}$

L'exploitation des données expérimentales des équilibres liquide – liquide des systèmes ternaires étudiés, permet l'évaluation de quelques caractéristiques importantes telles que le point critique, la sélectivité d'un solvant, la courbe de distribution de l'aromatique entre le solvant et l'alcane.

I-7-Sélectivité du solvant :

L'efficacité de l'extraction des composés aromatiques par un solvant particulier (solubilité partielle dans les alcanes et totale dans les aromatiques) est caractérisée par la sélectivité (S) qui mesure la capacité d'un solvant à séparer l'aromatique de l'alcane dont la formule est : [31]

$$S = \frac{\left(\frac{w_2}{w_3} \right)^S}{\left(\frac{w_2}{w_3} \right)^A} \quad (I.9)$$

Les valeurs de (S) sont énumérées dans les tableaux I-8 à I-11.

On constate qu'elle n'est pas constante et dans tous les cas elle est supérieure à 1 ceci signifie que l'extraction est possible.

Comme le montre les figures de I-5 à I-12, les lignes de conjugaisons indiquent que les composées aromatiques sont plus solubles dans les alcanes que dans les solvants. La figure I-13 montre que dans le cas du DMSO, la région biphasée est plus importante que celle dans le cas du DMF. Cela tend à cette conclusion que le DMSO peut être considéré comme le meilleur solvant pour extraire le toluène à partir des alcanes.

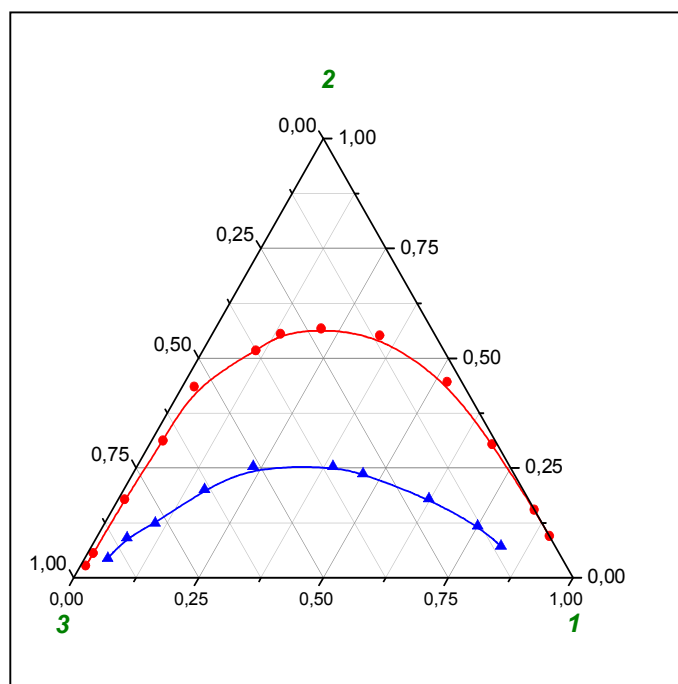


FIGURE I-13 : Diagramme d'équilibre liquide -liquide du mélange Heptane (1) +Toluène (2) + solvant (3) à T= 298,15 avec les solvants DMF (▲), DMSO (●).

I-8-Distribution de l'aromatique entre le solvant et l'alcane :

Le coefficient de distribution (K) est défini comme suite:[31]

$$K = \frac{w_2^S}{w_2^A} \quad (\text{I .10})$$

Cependant, l'efficacité de l'extraction peut être trouvée à une température optimale on prenant en considération les valeurs expérimentales des coefficients de distributions rapportées dans les tableaux I-8 à I-11 et les figures descriptives reportées sur les figures I-14 à I-17.

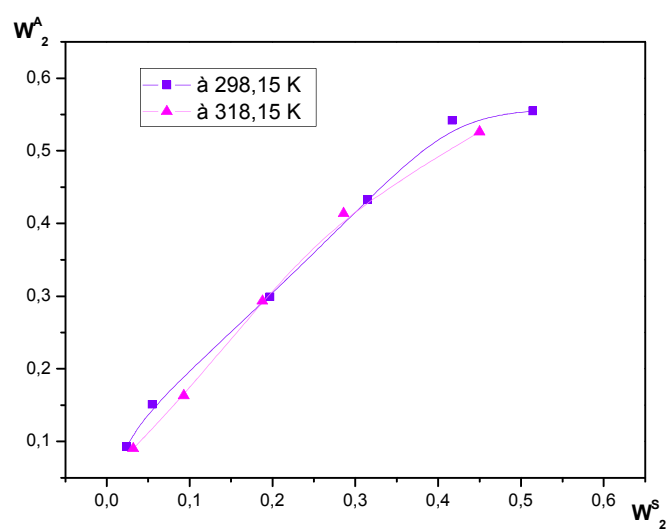


FIGURE I-14 : Heptane (3) + Toluène (2) + DMSO (1) à $T=298.15\text{K}$ et à 318.15K .

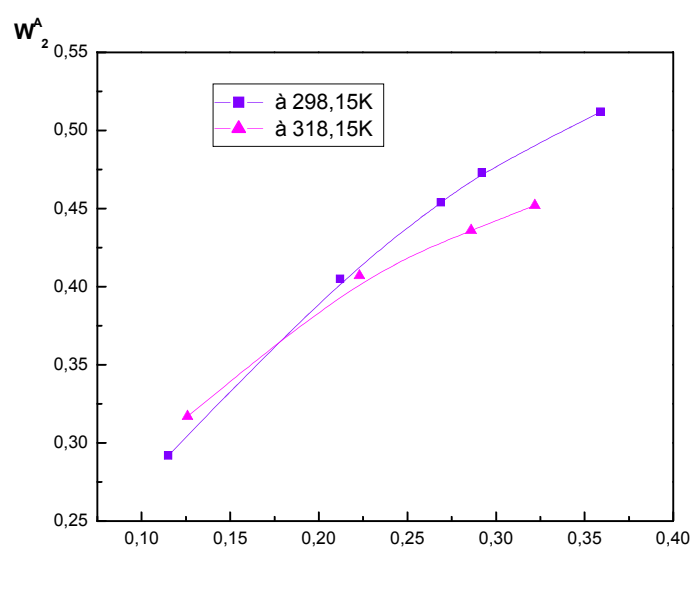


FIGURE I-15 : Cyclohexane (3) + Toluène (2) + DMSO (1) à $T=298.15\text{K}$ et à 318.15K .

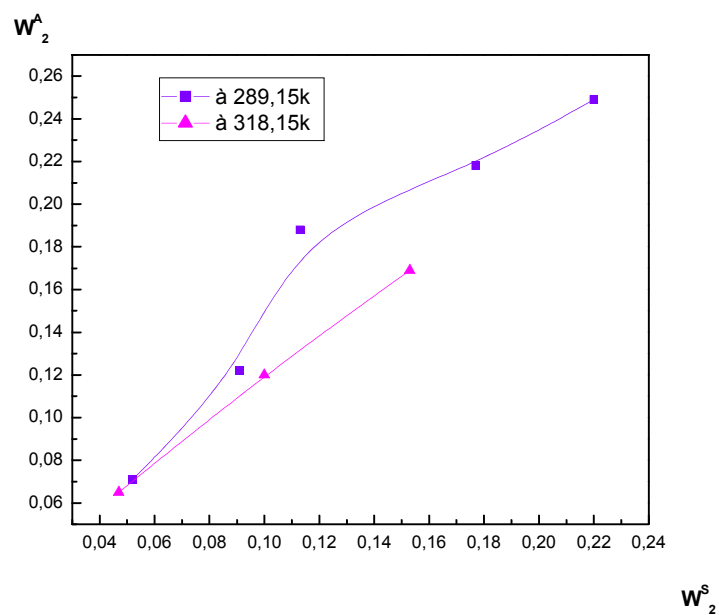


FIGURE I-16 : Heptane (3) + Toluène (2) + DMF (1) à T=298.15K et 318,15k.

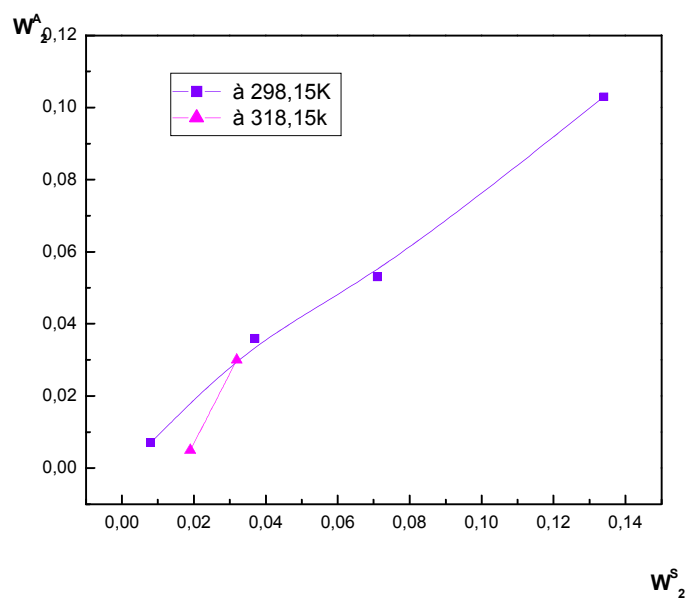


FIGURE I-17 : Cyclohexane (3) + Toluène (2) + DMF (1) à T=298.15K et à 318,15k.

I-9-Conclusion :

Dans cette partie, des diagrammes d'équilibre liquide- liquide des mélanges ternaires ont été déterminés. Bien que ces types de systèmes ont déjà fait l'objet d'études, nous n'avons pas rencontré dans la littérature des études systématiques en fonction de la température.

Les lignes de conjugaisons prouvent que les composées aromatiques sont plus solubles dans les alcanes que dans les solvants. Vues les valeurs des moments dipolaires et les volumes molaires pour les solvants étudiés [32], on peut conclure que plus le caractère polaire du solvant est grand, plus la sélectivité est élevée.

I- Corrélations des données :

Les lignes d'équilibre liquide – liquide des différents systèmes ternaires ont été lissées par un polynôme du type :

$$W_2 = A_1 + A_2.W_1^R + A_3.W_1 + A_4.W_1^2 + A_5.W_1^3 \quad (\text{I.11})$$

Les paramètres A_i ont été ajustés par la méthode des moindres carrés simple. Le paramètre variable R peut modifier l'expression analytique de W_2 . Le système ternaire Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) est bien corrélé quand la valeur de R est égale à -2. Tandis que le système cyclohexane (1) + Toluène (2) +DMF (3) à 318.15K est corrélé à R = 2 et avec trois paramètres. Tous les autres systèmes ont été corrélés avec une valeur de R fixée à 0.5. La fonction objective minimisée est de la forme :

$$F = \sum_{i=1}^N (W_{2i \text{ exp}} - W_{2i \text{ cal}})^2 \quad (\text{I.12})$$

Plusieurs types de corrélations des droites conjuguées sont proposés dans la littérature. Parmi ces types de corrélations, on peut citer celle de Bachman [33], celle de Hand [34] ainsi que celle d'Othmer et Tobias [35]. Ces corrélations permettent de déterminer les coordonnées du point critique dans chaque système ternaire.

Les formes analytiques de ces trois types de corrélations sont :

Corrélation de Bachman :

$$W_3^S = A + B \frac{W_3^S}{W_1^A} \quad (\text{I.13})$$

Corrélation de Hand :

$$\ln\left(\frac{W_2^A}{W_1^A}\right) = A + B \ln\left(\frac{W_2^S}{W_3^S}\right) \quad (\text{I.14})$$

Corrélation de Othmer – Tobias :

$$\ln\left(\frac{1-W_1^A}{W_1^A}\right) = A + B \ln\left(\frac{1-W_3^S}{W_3^S}\right) \quad (\text{I .15})$$

Les paramètres A et B des différents types de corrélations ont été évalués par la méthode des moindres carrés simple, les résultats des corrélations sont regroupés dans les tableaux de I-12 à I-14.

Les valeurs des coefficients de corrélation obtenus étaient tous très proche de l'unité, révélant un ensemble de données bien ajusté, La corrélation de Hand présente en échelle logarithmique une dépendance linéaire fait une meilleure description de ces valeurs qui sont plus proches de l'unité que la corrélation d'Othmer Tobias qui présente également une dépendance linéaire, les représentations sont sur les figures de I-18 à I-33.

Tableau I-12 : Coefficients A des différents systèmes étudiés

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	$(w_{2i}^{exp} - w_{2i}^{calc})$
Heptane (1) Toluène (2) + DMSO (3) à T=298.15K					
0,27043	-0.00003	2.37462	-5.27913	2.71222	0.036
Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) à T=298.15K					
0.05203	-0.97069	6.14246	-11.67933	7.17796	0.009
Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à T=298.15K					
-0.36385	2.30242	-2.25138	0.60794	-0.36838	0.008
Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à T=298.15K					
-0.03752	-0.61367	3.01382	-4.33331	1.96268	0.004
Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) à T=318.15K					
0.36734	-0.00018	1.53414	-3.59188	1.72941	0.043
Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) à T=318.15K					
-0.81667	4.65821	-4.63709	1.43084	-0.87741	0.008
Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à T=318.15K					
-0.49708	2.87154	-3.85486	3.24529	-2.05310	0.003
Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3) à T=318.15K					
-0.01976	-0.34439	0.29538	0.00000	0.00000	0.007

Tableau I-13 : Coefficients des équations de corrélations :

corrélation	ternaire	A	B	r
Bachman à 298.15K	Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3)	2.21875	-1.22611	-0.9623
	Cyclohexane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)	2.58377	-1.39352	-0.96121
	Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	2.02872	-1.06968	-0.82023
	Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	1.93761	-1.05009	-0.90194
Bachman à 318.15K	Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3)	2.40311	-1.4102	-0.99435
	Cyclohexane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)	3.34918	-2.00907	-0.94367
	Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	3.3495	-2.17847	-0.97807
	Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	1.2899	-0.35415	-1
Hand à 298.15K	Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3)	-0.58425	1.28989	0.99293
	Cyclohexane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)	-0.88373	1.33093	0.99926
	Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	-0.49144	0.97222	0.97613
	Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	-0.49623	0.90988	0.99457
Hand à 318.15K	Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3)	-0.48200	1.19409	0.99522
	Cyclohexane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)	-0.76553	1.59697	0.99939
	Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	-0.26322	1.07532	0.99875
	Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	4.34606	2.62571	1
Othmer - Tobias à 298.15K	Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3)	-0.51642	1.20369	0.9923
	Cyclohexane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)	-0.79451	1.20579	0.99683
	Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	-0.58788	0.97734	0.9820
	Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	-0.56112	0.75962	0.97907
Othmer - Tobias à 318.15K	Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3)	-0.51969	1.00516	0.99795
	Cyclohexane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)	-0.72371	1.26639	0.99593
	Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	-0.51941	1.16795	0.99629
	Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	-1.15149	0.74827	1

Tableau I-14 : Coordonnées des points critiques :

T (K)	Ternaire	W_1	W_2	W_3
298.15	Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3)	0.205	0.558	0.237
	Cyclohexane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)	0.198	0.434	0.369
	Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	0.280	0.264	0.457
	Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	0.311	0.198	0.491
318.15	Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3)	0.209	0.543	0.248
	Cyclohexane (1) +Toluène (2) + DMSO (3)	0.232	0.417	0.351
	Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	0.352	0.162	0.486
	Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	0.524	0.040	0.436

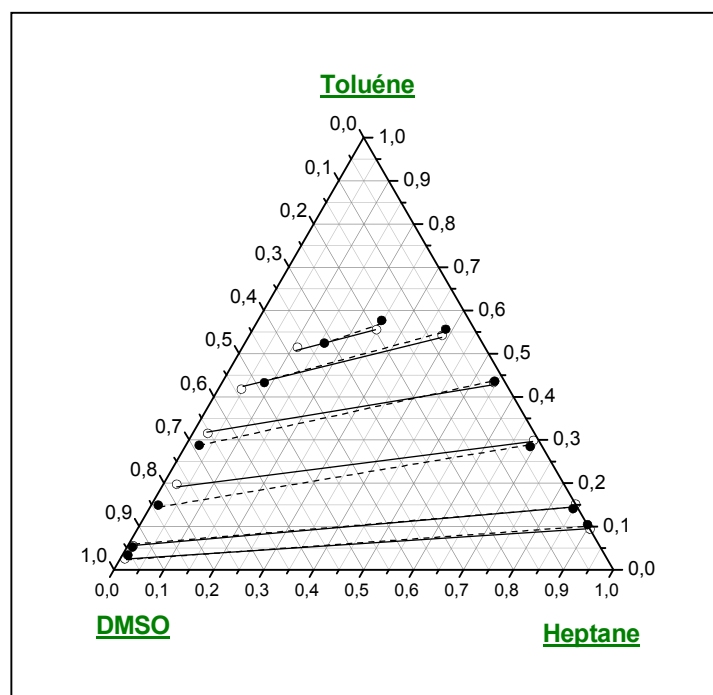


Figure I-18 : Corrélation des phases à 298.15K du système ternaire Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3).
(○) Expérience, (●) corrélation.

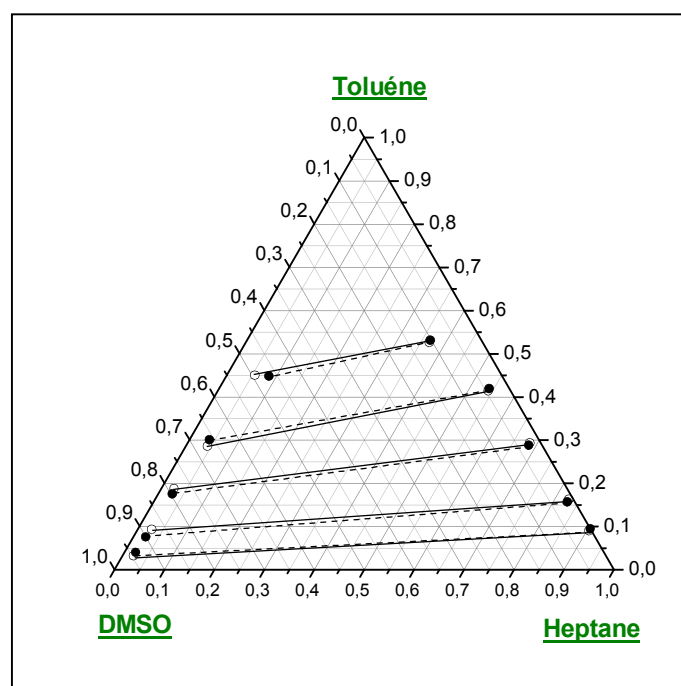


Figure I-19 : Corrélation des phases à 318.15K du système ternaire Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3).
(○) Expérience, (●) corrélation.

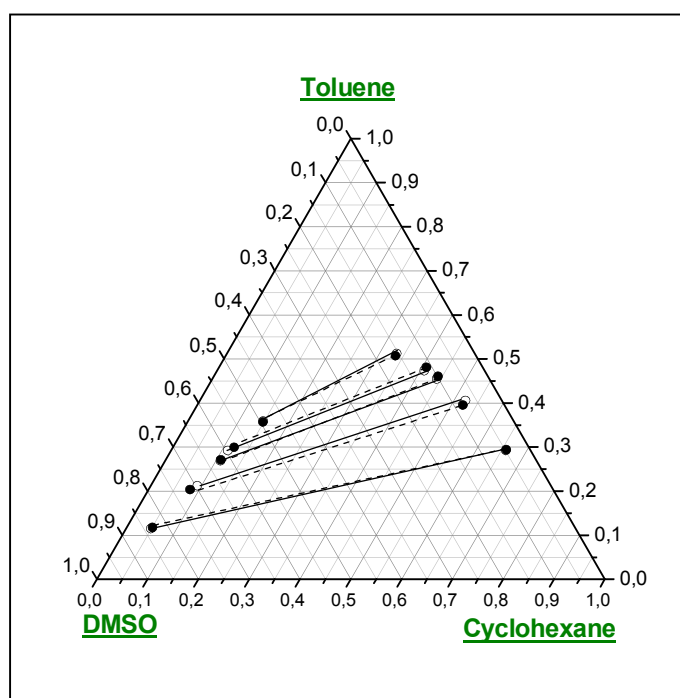


Figure I-20 : Corrélation des phases à 298.15K du système ternaire Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3).
(○) Expérience, (●) corrélation.

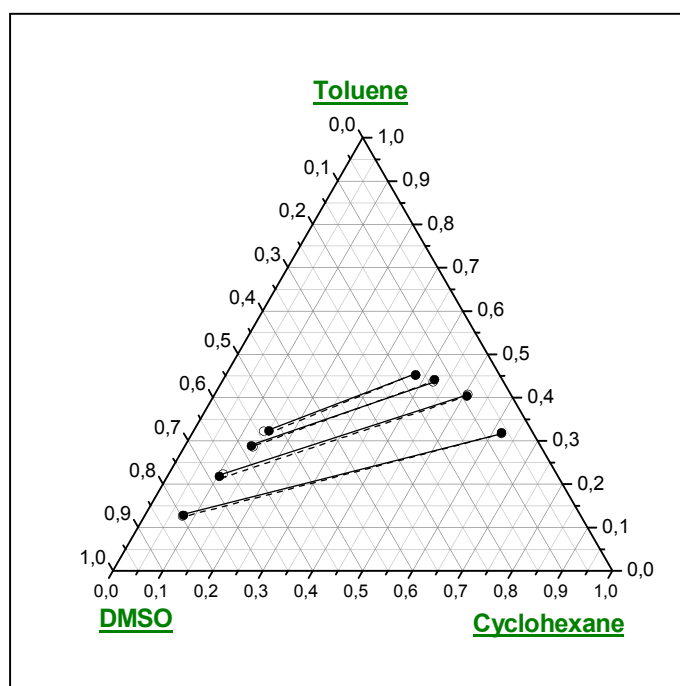


Figure I-21 : Corrélation des phases à 318.15K du système ternaire Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3).
(○) Expérience, (●) corrélation.

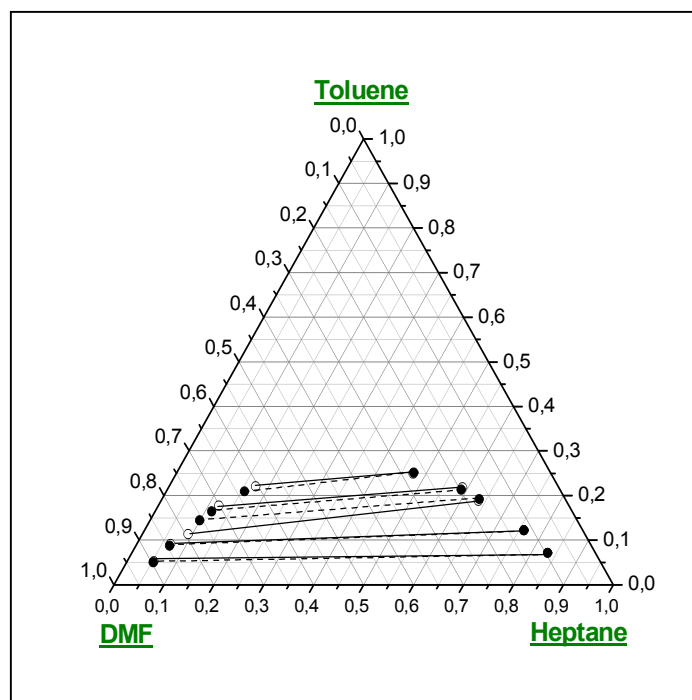


Figure I-22 : Corrélation des phases à 298.15K du système ternaire Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3).
(○) Expérience, (●) corrélation.

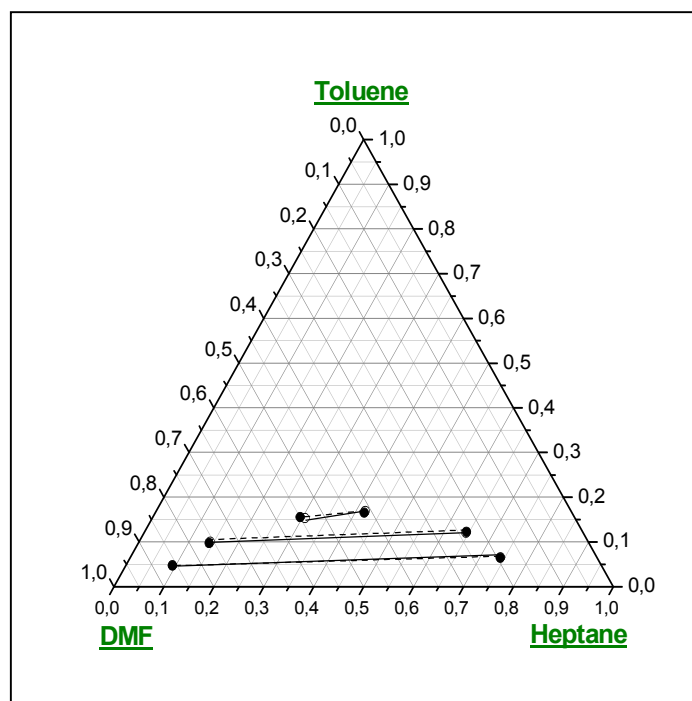


Figure I-23 : Corrélation des phases à 318.15K du système ternaire Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3).
(○) Expérience, (●) corrélation.

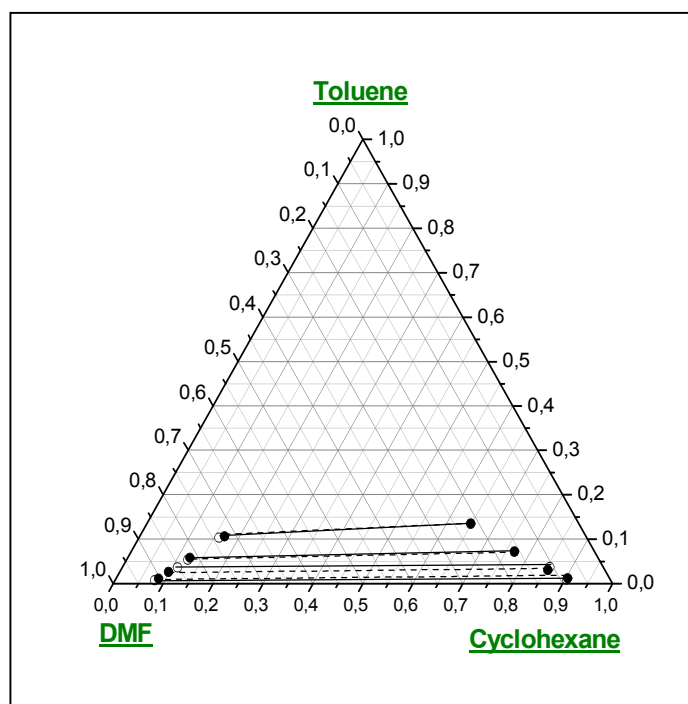


Figure I-24 : Corrélation des phases à 298.15K du système ternaire Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3).
(○) Expérience, (●) corrélation.

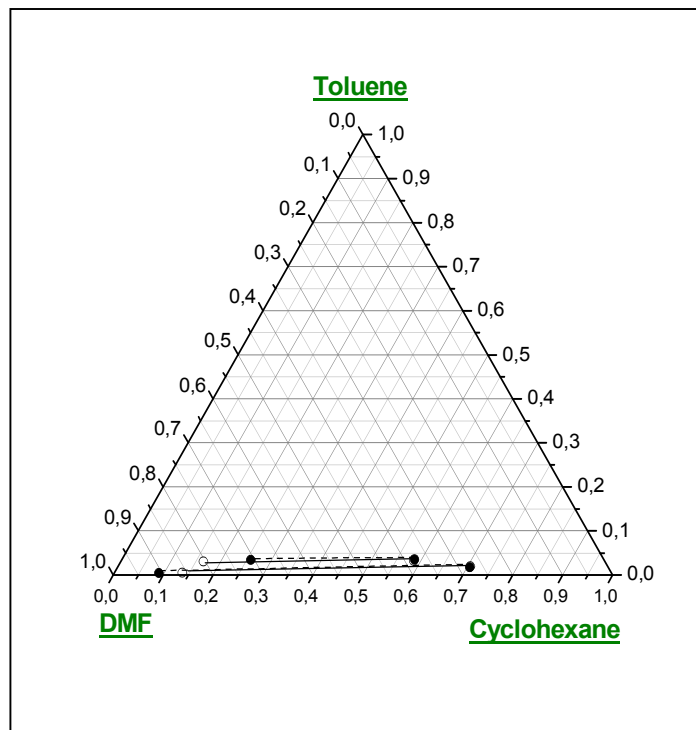


Figure I-25 : Corrélation des phases à 318.15K du système ternaire Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3).
(○) Expérience, (●) corrélation.

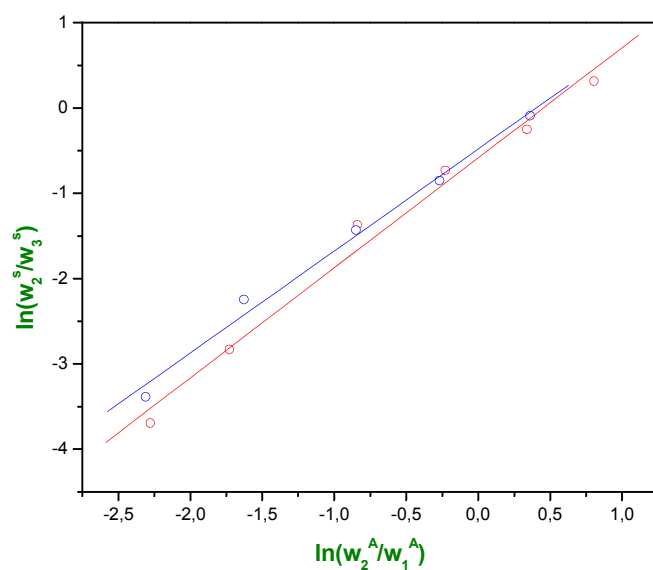


FIGURE I-26 : Corrélation de Hand
Système ternaire : Heptane (1) +Toluène(2) +DMSO(3)
(—○—) à T=298.15K ; (—○—) à 318.15K.

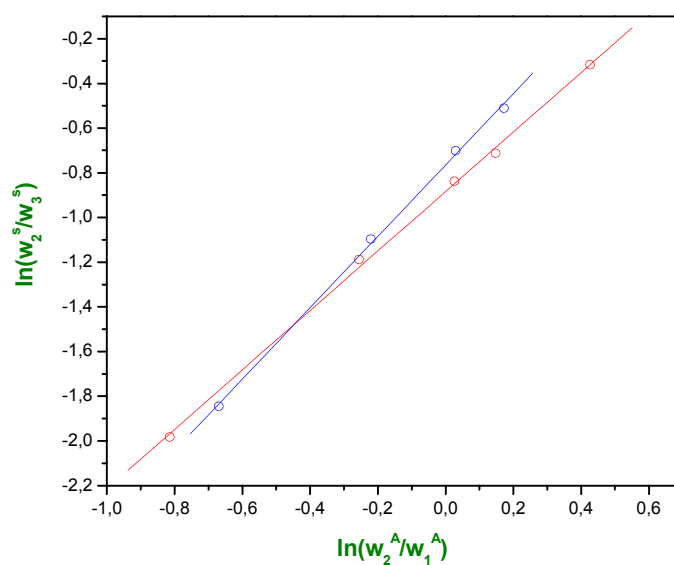


FIGURE I-27 : Corrélation de Hand
Système ternaire : Cyclohexane (1) +Toluène (2) +DMSO (3)
(—○—) à T=298.15K ; (—○—) à 318.15K.

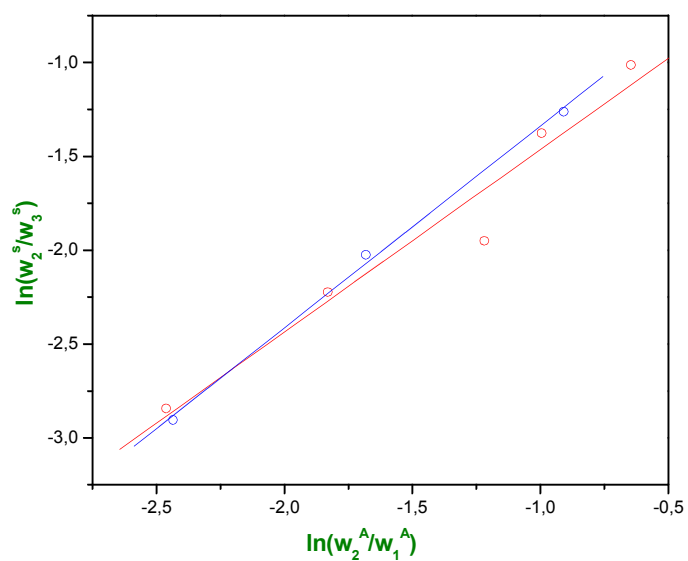


FIGURE I-28 : Corrélation de Hand
Système ternaire : Heptane (1) +Toluène (2) +DMF (3)
(—○—) à T=298.15K ; (—○—) à 318.15K.

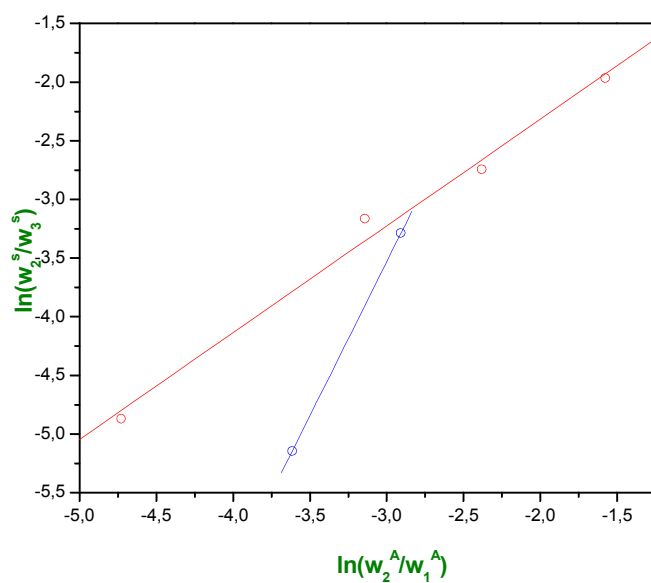


FIGURE I-29 : Corrélation de Hand
Système ternaire : Cyclohexane (1) +Toluène (2) +DMF (3)
(—○—) à T=298.15K ; (—○—) à 318.15K.

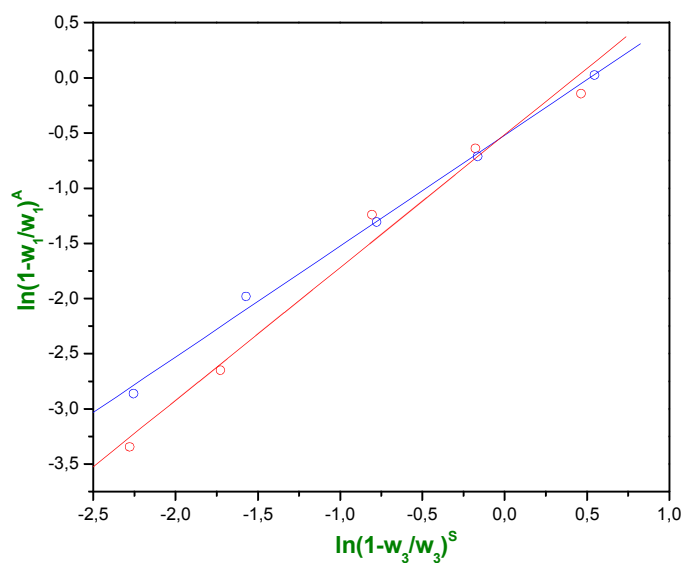


FIGURE I-30 : Corrélacion de Othmer – Tobias
Système ternaire : Heptane (1) +Toluène (2) +DMSO (3)
(—○—) à $T=298.15\text{K}$; (—○—) à 318.15K .

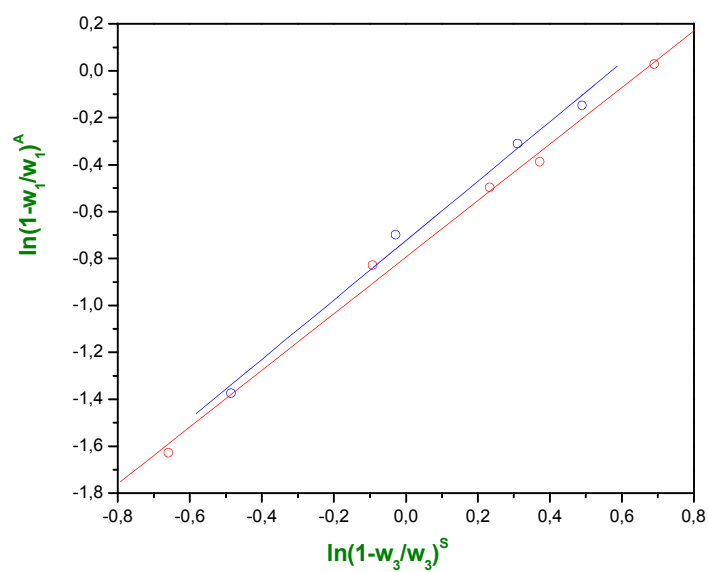


FIGURE I-31: Corrélacion de Othmer – Tobias
Système ternaire : Cyclohexane (1) +Toluène (2) +DMSO (3)
(—○—) à $T=298.15\text{K}$; (—○—) à 318.15K .

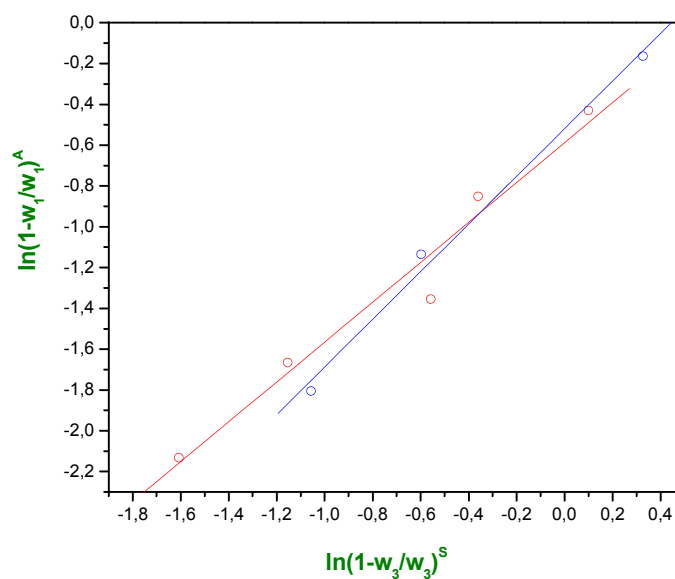


FIGURE I-32 : Corrélation de Othmer – Tobias
Système ternaire : Heptane (1) +Toluène (2) +DMF(3)
(—○—) à T=298.15K ; (—○—) à 318.15K.

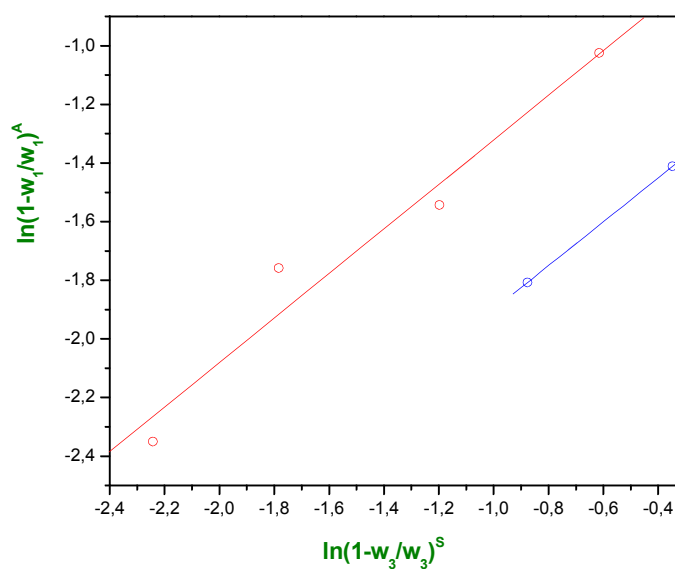


FIGURE I-33 : Corrélation de Othmer – Tobias
Système ternaire : Cyclohexane (1) +Toluène (2) +DMF(3)
(—○—) : à T=298.15K ; (—○—) : à 318.15K.

II-1-1-INTRODUCTION :

Après avoir connu la diversité et la complexité des systèmes binaires, on peut soupçonner une grande diversité et complexité des systèmes ternaires. La représentation en même temps sur une figure des concentrations (compositions) de 3 constituants et de la variable température se fait sur ce qui est appelé triangle de compositions.

II-1-2-REPRESENTATION GRAPHIQUE :

La représentation graphique de l'équilibre liquide-liquide fournit un outil expressif pour étudier des problèmes d'extraction.

Dans les problèmes d'extraction, en général on représente une courbe délimitant les différentes phases en présence à une température donnée.

Dans beaucoup de processus d'extraction, il y a miscibilité totale entre le composant extrait et chacun des autres composants et miscibilité partielle entre le solvant et le raffinat.

Les caractéristiques du ternaire sont représentées sur un triangle équilatéral sur la figure II-1.

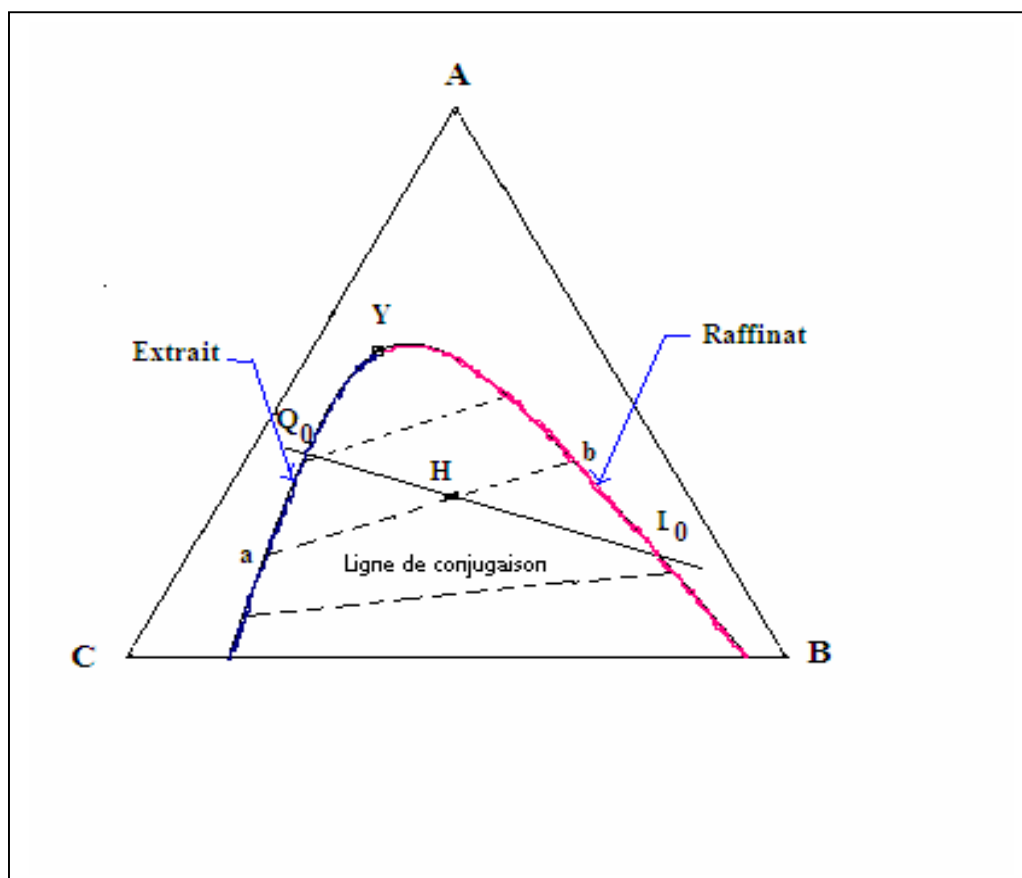


Figure II-1 : Caractéristiques d'un ternaire : Forme d'une binodale à T et P constants.

A est le composant à extrait (soluté), B est le raffinat (diluant) et C le solvant.

II-1-3-PROPRIETES DU TRIANGLE DES COMPOSITIONS :

En général le triangle des compositions est choisi par commodité comme étant un triangle équilatéral. Chaque côté représente alors un binaire dans la description d'un ternaire. Un côté est alors pris comme étant 100% en fraction molaire ou en fraction massique pour un des constituants du binaire respectif.

Dans la figure II-2, le point P a les compositions suivantes : Le segment AB' représente la composition en B, le segment CA' représente celle de A et le segment BC' celle de C.

L'une des propriétés importantes aussi dans le triangle des compositions est la suivante : L'ensemble des points appartenant au segment AM correspondent à des rapprts de compositions constantes. Cela s'exprime géométriquement par les égalités suivantes :

$$\left(\frac{p p''}{MC}\right) = \left(\frac{p p'}{MB}\right) \Rightarrow \left(\frac{p p''}{p p'}\right) = \left(\frac{MC}{MB}\right) = \frac{AB'}{BC'} = \text{constante}$$

(II.1)

Dans le triangle équilatéral on peut vérifier géométriquement que la somme des trois segments AB', BC' et CA' est égale à la longueur d'un côté.

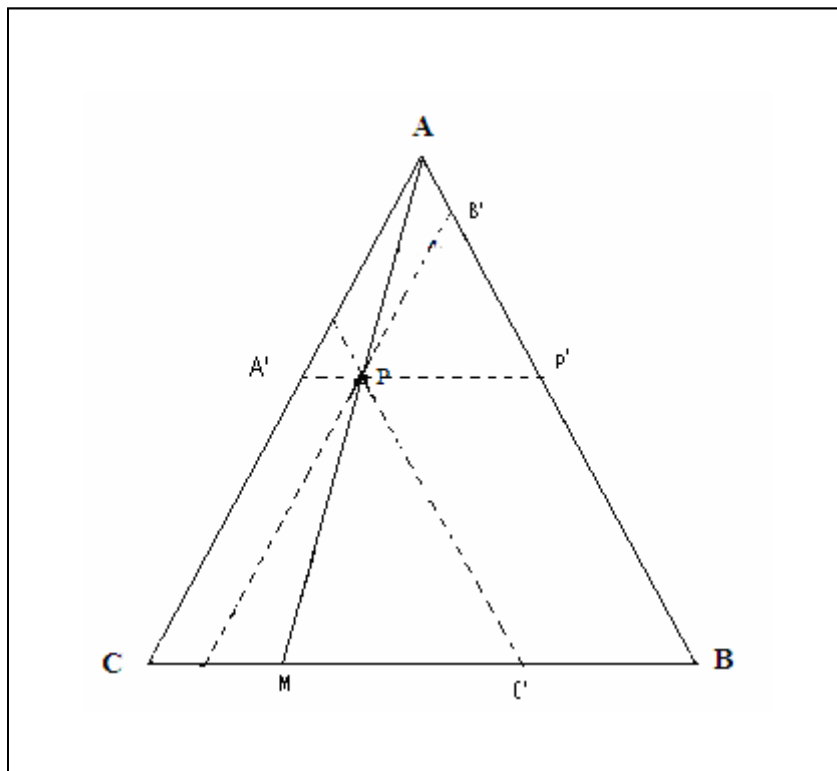


Figure II-2: Triangle des compositions

II-1-4-SYSTEMES TERNAIRES :

Certains liquides sont miscibles, d'autres non. Dans un système ternaire, nous distinguons trois types de diagrammes. Dans le type I deux binaires sont totalement miscibles et le 3^{ème} binaire ne l'est que partiellement. Dans le type II, les deux binaires sont partiellement miscibles et le 3^{ème} l'est complètement. Dans le type III, chaque un des 3 binaires est partiellement miscible. Ce type est relativement rare [37].

Pour les systèmes de type II, si les données de solubilité mutuelle des binaires (ELL) sont connues pour les deux paires partiellement miscibles, et si les données d'équilibres vapeur-liquide (ELV) sont connues pour la paire miscible, alors il est relativement simple de prédire l'équilibre ternaire.

Les systèmes de type I sont caractérisés par un point particulier où les deux phases en équilibre ont la même composition. Ce point est appelé point critique.

Pour les systèmes de type I il est très convenable d'utiliser les paramètres des binaires totalement miscibles. Les seuls paramètres à ajuster seront alors seulement du troisième binaire non miscible (exemple modèle NRTL) (Heinrich, 1975) [37].

Pour bien illustrer le système de type II le mélange {2,2,4-triméthylpentane-furfural-cyclohexane} est représenté sur la figure II-3.

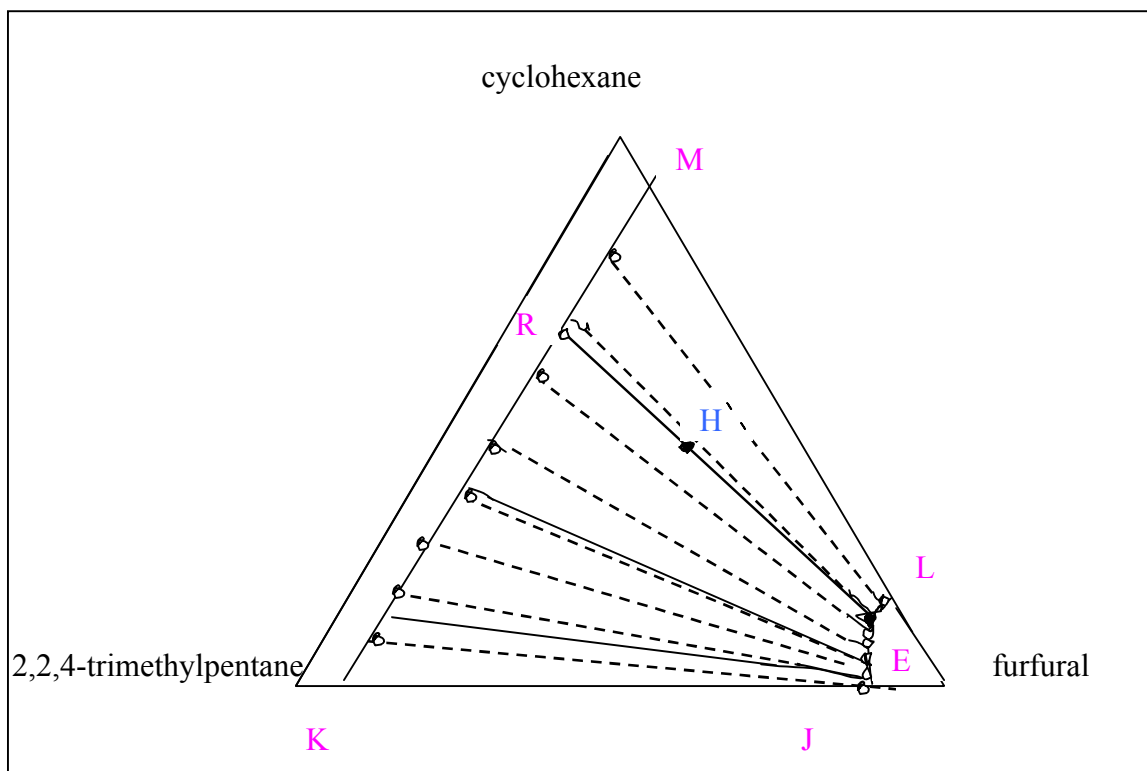


Figure II-3 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système de type II .

La courbe de solubilité **KRM** (phase riche en cyclohexane) et la courbe **JEL** (phase riche en furfural) délimitent un domaine **KMLJ** où il y'a existence de 2 phases, représentées sur la figure II-2 . A l'extérieur de ce domaine, les 3 liquides sont totalement miscibles .

Un mélange de composition **H** se séparera spontanément en deux mélanges distincts (2 phases), l'une riche en cyclohexane et l'autre riche en furfural. Leurs compositions sont données par les points **R** et **E** que relie la droite de connexion **RHE** .

Pour ce qui concerne le type I prenons l'exemple du mélange { n heptane, benzene, méthane } représenté sur la figure II-4 .

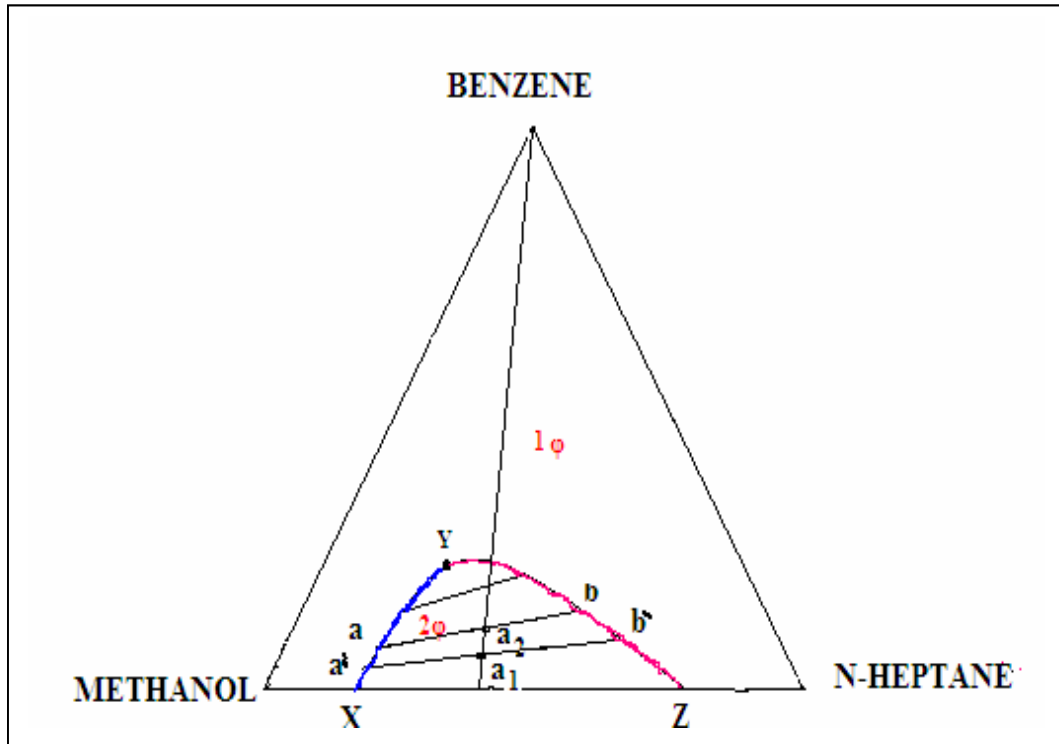


Figure II-4 : diagramme d'équilibre liquide-liquide du système de type I.

Les mélanges benzène + méthanol ainsi que benzène + n heptane possèdent une **région monophasique**, tandis que le mélange méthanol + n heptane possède une **région diphasique** entre les points X et Z.

Au point X, la solution est saturée en méthanol et au point Z la solution est saturée en n heptane.

L'intersection des deux segments (XY) et (YZ) de la courbe de saturation donne le point critique Y. Les droites (ab) et (a'b') obtenues expérimentalement sont appelées **droites de connections** ou **droites de conjugaison** (Tie line). Elles ne sont parallèles ni entre elles, ni aux côtés du triangle.

Les compositions de deux phases en équilibre correspondent à l'intersection d'une droite de connection avec les courbes de saturations (α, β) et la masse des deux phases est donnée par la règle du levier donnée par:

$$n^{\alpha} X_{a1} = n^{\beta} Z_{a1} \quad \text{ou} \quad m^{\alpha} X_{a1} = m^{\beta} Z_{a1} \quad (\text{II.2})$$

II-1-5-DETERMINATION DU POINT CRITIQUE :

Le point critique s'explique par le fait qu'une grande agitation thermique, par simple chauffage, peut rendre l'énergie cinétique des molécules supérieure à l'énergie d'attraction des même molécules ($E_{c(A-A)} > E_{p(A-A)}$, $E_{c(B-B)} > E_{p(B-B)}$). On a alors une seule phase.

Parmi les méthodes empiriques utilisées pour la détermination du point critique (K), on peut citer la règle de Tarassenkov [38]: elle détermine à priori la solubilité mutuelle limitée des trois liquides; les prolongements des lignes de connexion reliant les compositions des solutions conjuguées se croisent en un point se trouvant sur le prolongement du côté du diagramme triangulaire (Figure II-5) sur lequel est portée la concentration des liquides solubles d'une manière limitée. On traçant à partir du point (O) une tangente à la courbe limite, on définit les coordonnées du point critique K.

L'équation qui répond à cette règle est :

$$D = \frac{a_2 c_1 - a_1 c_2}{a_2 - a_1} \quad (\text{II.3})$$

avec :

a_1 et a_2 sont les concentrations du constituant cosoluble dans les deux phases.

c_1 et c_2 les concentrations d'un des constituants partiellement miscibles.

D : l'abscisse du point d'intersection des lignes de connexion prolongées.

Pour déterminer la relation entre deux phases liquides, on se sert de la règle du levier [38].

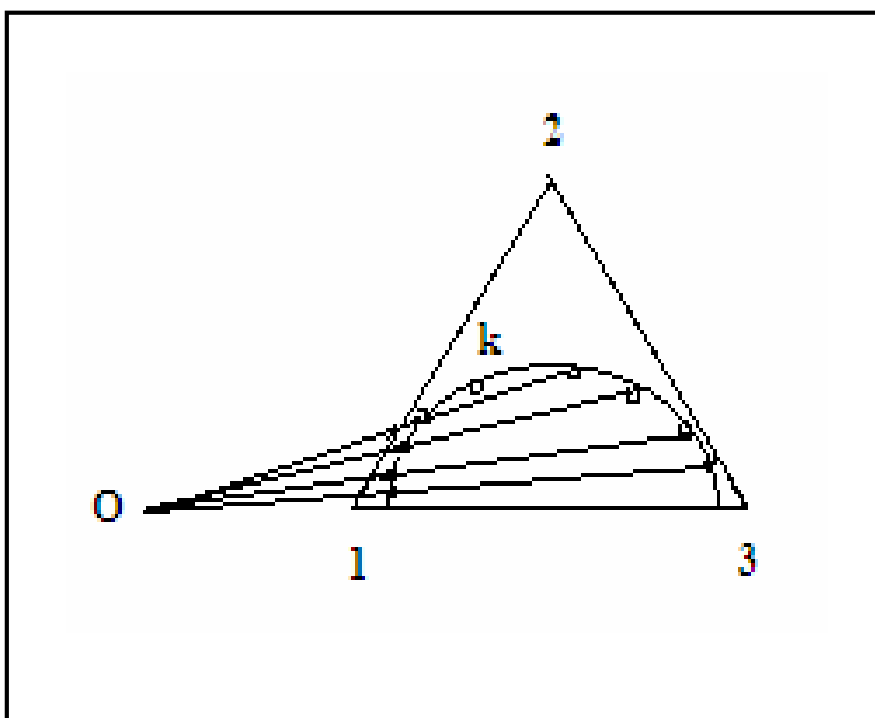


FIGURE II-5 : description de la règle de Tarassenkov.

II-2-1-INTRODUCTION :

En plus des informations sur le comportement des mélanges étudiés, Différents modèles proposent de diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non idéaux (interactions non négligeables).

Ainsi, toute la difficulté consiste à calculer l'enthalpie libre d'excès ou le coefficient d'activité afin de prendre en compte la non idéalité d'une solution. Pour cela les différents modèles empiriques qui ont été développés ; « modèles de coefficient d'activité » ou « modèles de G^E », utilisent des paramètres d'interaction ajustables sur des données expérimentales souvent manquantes. Par ailleurs ces données expérimentales sont utiles pour l'application d'un modèle thermodynamique [39].

Nous exposons dans ce chapitre, d'une manière explicite et originale, la notion de ces modèles dont la théorie du réseau rigide des mélanges.

II-2-2-METHODES DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES :

Le concept de contributions de groupes repose sur l'idée que les propriétés d'une molécule se déduisent de façon additive de celles des groupes fonctionnels qui la composent.

On suppose que les interactions entre deux molécules proviennent des interactions deux à deux des groupes constitutifs de la molécule, cette énergie dépendra, essentiellement, de la nature de ces groupes, l'avantage de ce concept est avéré en principe de connaître les interactions entre groupes fonctionnels (relativement peu nombreux) pour être capable de prédire les interactions entre n'importe quelles molécules [21, 23, 24,40].

Ces modèles ; semi-prédictifs ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales. Cependant Il existe des modèles thermodynamiques pour des systèmes binaires (modèle de Van Laar et modèle de Margules) mais les plus intéressants sont les modèles pour les systèmes multi composants (Wilson [17], NRTL [17], UNIQUAC [41 ,42], et UNIFAC [18-20]).

Ces modèles sont plus récents, plus précis et s'appliquent aux systèmes multi composants tout en ne faisant appel qu'aux paramètres relatifs aux systèmes binaires [21].

II-2-3-MODELE UNIFAC :

« Universal Function Group Activity Coefficients Model »

Le modèle de contribution de groupe UNIFAC fut proposé par Fredenslund *et al.* en 1975 [18-20]. Son principe ; découle directement du modèle UNIQUAC (Universal quasi chemical), sachant que dans ce modèle le coefficient d'activité ($\text{Ln}\gamma_i$) du constituant i dans un mélange à plusieurs constituants peut être décomposée en deux termes : combinatoire et résiduelle.

$$\text{Ln}\gamma_i = \text{Ln}\gamma_i^c + \text{Ln}\gamma_i^r \quad (\text{II.4})$$

avec :

$$\text{Ln}\gamma_i^r = \gamma_{ki} \sum_k [\text{Ln}\Gamma_k - \text{Ln}\Gamma_k^{(i)}] \quad (\text{II.5})$$

ou : γ_{ki} : désigne le nombre de groupes k dans la molécule du constituant i .

Γ_k : est le coefficient d'activité du groupe k dans le mélange.

$\Gamma_k^{(i)}$: est le coefficient d'activité du groupe k dans une solution contenant seulement les même molécules i .

Cependant, les auteurs ont contemplé des interactions entre des groupes au lieu de contempler des interactions entre les constituants, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupes (exemple dans l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ constitué des groupes $\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{OH}$).

Ainsi, dans le cadre d'un binaire par exemple, nous ne devons plus considérer une solution de deux composés mais une solution de groupes. Toute la difficulté réside dans la décomposition UNIFAC de la molécule. Les valeurs des paramètres d'interaction binaire sont en général disponibles dans la littérature et elles sont constamment mises à jour.

Les paramètres r_i et q_i sont déterminés à partir des paramètres de volume et de surface de chaque groupe R_k et Q_k [43] par des règles d'additivité simples proposés par Bondi (1968) [44].

Le terme combinatoire se calcule à partir de l'expression :

$$\ln \gamma_{i,combinatoire}^L = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (\text{II.6})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.7})$$

Où : z : est le nombre de coordination, égale à 10

Φ_i : est la fraction volumique.

θ_i : est la fraction de surface.

r_i : est le volume relative du constituant i.

q_i : est la surface relative du constituant i.

$$r_i = \sum_k \gamma_{ki} R_k \quad (\text{II.8})$$

$$q_i = \sum_k \gamma_{ki} Q_k \quad (\text{II.9})$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{II.10})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{II.11})$$

Avec k, i : nombre de groupes k présents dans le mélange pour l'espèce i.

Concernant le terme résiduel, pour le composé i, nous avons :

$$\ln(\Gamma_K) = Q_K \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{Km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (\text{II.13})$$

$$X_m = \frac{\sum_j X_j \gamma_{m,j}}{\sum_i X_j \sum_K \gamma_{m,i}} \quad (\text{II.14})$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(\frac{-(U_{mn} - U_{nm})}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (\text{II.15})$$

Où: X_m est la fraction molaire du groupe m dans le mélange (qui est différent de la composition X_i), a_{mn} est le paramètre d'interaction entre les différents groupes présent dans le mélange et ψ_{mn} est le terme d'interaction entre groupes.

Les paramètres d'interaction (a_{mn}) de groupes sont différents de (a_{nm}) car ($U_{nm} \neq U_{mn}$) ces dernier sont obtenus à partir de la base de données en utilisant un large intervalle des résultats expérimentaux [18,19].

Une version modifiée du modèle UNIFAC (Modified *UNIFAC* (Dortmund) [22,45]) est apparue en 1993. L'expression du coefficient d'activité combinatoire (relation) a été transformée pour faire intervenir les paramètres de volumes et de surfaces (r_i et q_i) de Van der Waals, et améliorer les prévisions des coefficients d'activité à dilution infinie γ^∞ :

$$\ln \gamma_{i,\text{combinatoire}}^l = 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} + \ln \frac{\phi_i'}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (\text{II.16})$$

$$\text{Où : } \phi_i' = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (\text{II.17})$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{II.18})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{II.19})$$

II-2-4-THEORIE DU RESEAU RIGIDE :**II-2-4-1-INTRODUCTION :**

La théorie du réseau rigide ne fait appel qu'aux paramètres géométriques, le volume relatif des molécules n'intervient que dans le calcul de l'entropie combinatoire.

Dans cette théorie la grandeur d'excès est la somme d'un terme combinatoire (dépend de la taille de la molécule), d'un terme d'interactionnel [46].

II-2-4-2-MODELE DISQUAC :

« Dispersive quasichemical group contribution theory »

C'est un modèle purement physique, développé par H.V.KEHIAIAN [23,24] et al (1978.1985) et élaboré à partir de la théorie du réseau rigide de GUGGENHEIM (1952) [47] pour les mélanges liquides.

On fait intervenir la notion d'interaction entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de surfaces de contact et non par des points de contact comme dans le modèle de BARKER [48].

Les paramètres d'interaction sont supposés être dépendants de la structure moléculaire, ils sont estimés par Bondi (1968) [44] à partir des rayons de Van Der Waals et des distances inter atomiques. Dans nos calculs nous avons utilisé les incréments relatifs :

$$r_g = \frac{V_g}{V_{CH_4}} \quad (II.20)$$

$$q_g = \frac{Q_g}{Q_{CH_4}} \quad (II.21)$$

rapportés au volume et à la surface du méthane ($V_{CH_4}=17.12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$; $A_{CH_4}=2.90 \cdot 10 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$). Nous avons calculé ensuite les volumes r_i et les surfaces q_i et les surfaces partielles q_{s_i} de ses molécules à partir des incréments.

La fraction de surface est définie par :

$$\alpha_{s_i} = \frac{q_{s_i}}{q_i} \quad (II.22)$$

Le modèle DISQUAC est un perfectionnement de la théorie quasi chimique dans laquelle chaque contact (st) polaire ou non polaire est caractérisé par un jeu de paramètres dispersifs, pour les contacts polaires, un jeu de paramètres quasi chimiques pour les contacts polaires et un nombre de coordination Z .

Lorsque Z tend vers zéro les molécules du mélange seront orientées tandis que lorsqu'il tend vers l'infini ($z \rightarrow \infty$) l'orientation se réalise au hasard et on aura uniquement des forces de dispersion c'est à dire ($\eta_{st} \rightarrow 1$) [46].

Il a été généralisé que les fonctions d'excès sont calculées comme une somme de contributions : un terme dispersif (DIS) qui représente la contribution due aux forces dispersives, un terme quasi chimique (QUAC) qui résulte de l'anisotropie du champ de forces que créent les molécules de la solution et un terme combinatoire.

$$G^E = G^{E, \text{comb}} + G^{E, \text{DIS}}_{\text{int}} + G^{E, \text{QUAC}}_{\text{int}} \quad (\text{II.23})$$

$$H^E = H^{E, \text{DIS}} + H^{E, \text{QUAC}} \quad (\text{II.24})$$

$$C_p^E = C_p^{E, \text{DIS}} + C_p^{E, \text{QUAC}} \quad (\text{II.25})$$

Le terme combinatoire est représenté par l'équation de Flory-Huggins dont l'équation est :

$$G^{E, \text{comb}} = RT \sum x_i \ln (\phi_i / x_i) \quad (\text{II.26})$$

Pour les paramètres d'inter échange g_{st}/RT , la dépendance de la température est de forme [49] :

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = C_{st,1} + C_{st,2} \left[\frac{T^\circ}{T} - 1 \right] + C_{st,3} \left[\ln \left(\frac{T^\circ}{T} \right) - \frac{T^\circ}{T} + 1 \right] \quad (\text{II.27})$$

$$\frac{h_{st}(T)}{RT} = C_{st,2} \left(\frac{T^\circ}{T} \right) - C_{st,3} \left[\frac{T^\circ}{T} - 1 \right] \quad (\text{II.28})$$

$$\frac{Cp_{st}}{R} = C_{st,3} \quad (\text{II.29})$$

L'équation (II-27) est de la même forme que celle qui lie l'enthalpie libre à la température.

Les coefficients d'énergie d'inter échange sont :

$$C_{st,1}^{DIS/QUAC} = \frac{g_{st}^{DIS/QUAC}(T^\circ)}{RT^\circ} \quad (\text{II.30})$$

$$C_{st,2}^{DIS/QUAC} = \frac{h_{st}^{DIS/QUAC}(T^\circ)}{RT^\circ} \quad (\text{II.31})$$

$$C_{ST,3}^{DIS/QUAC} = C_{pst}^{DIS/QUAC} \frac{(T^\circ)}{R} \quad (\text{II.32})$$

où T° est la température de référence ($T^\circ = 298.15 \text{ K}$).

II-2-4-3-1-CONTRIBUTION DISPERSIVE:

La contribution dispersive est calculée dans l'approximation zéro, les équations donnant les termes G^{EDIS} et H^{EDIS} les équations sont données par les équations :

$$G^{EDIS} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 g_{12}^{dis} \quad (\text{II.33})$$

$$H^{EDIS} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 h_{12}^{dis} \quad (\text{II.34})$$

Où

$$g_{12}^{dis} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{ts2}) g_{st}^{dis} \quad (\text{II.35})$$

$$h_{12}^{dis} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{ts2}) h_{st}^{dis} \quad (\text{II.36})$$

II-2-4-3-2-CONTRIBUTION QUASICHIMIQUE:

Dans l'approximation quasichimique le nombre de coordination Z est pris égal à 4. Les équations donnant G^{EQUAC} et H^{EQUAC} sont les suivants :

$$G^{EQUAC} = x_1 \mu_1^{EQUAC} + x_2 \mu_2^{EQUAC} \quad (II.37)$$

Où

$$\mu_i^{EQUAC} = z q_i \sum_s \alpha_{st} \ln(X_s \alpha_{st} / X_{st} \alpha_s), \quad i=1,2 \quad (II.38)$$

$$H^{EQUAC} = \frac{1}{2} (q_1 x_1 + q_2 x_2) \sum_s \sum_t [X_s X_t - (\xi_1 X_{s1} X_{t1} + \xi_2 X_{s2} X_{t2})] h_{st} h_{st}^{QUAC} \quad (II.39)$$

$$\text{avec : } \eta_{st} = \exp[-g_{st}^{QUAC} / zRT] \quad (II.40)$$

et

$$X_s (X_s + \sum_t X_t \eta_{st}) = \alpha_s \quad (II.41)$$

Les variables X_s ($i=1,2,\dots,c$) sont la solution du système de Barker de l'équation ci-dessus (II.41) pour $x_i=1$ (composant i pur).

Dans les équations précédentes, on a :

$$A = N \sum_j q_j x_j \quad (II.42)$$

$$\alpha_s = \sum_i \alpha_{si} \xi_i \quad (II.43)$$

$$\xi_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (II.44)$$

Soit : N_i le nombre de molécules de type (i) et N le nombre total de molécules.

α_s représente la fraction de surface de type (s) dans le système.

α_{si} représente la fraction de surface de type (s) dans une molécule i .

ξ_i représente la fraction de surface du constituant i dans le mélange.

II-2-4- MODELE NRTL:

« Non Random Two Liquids »

Ce modèle fut proposé en 1968 par Renon et Prausnitz [17]. Il repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales. Cependant ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule i sont réparties des molécules de même nature i mais également de nature différente j, k . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique : par exemple, des molécules polaires auraient tendance à se regrouper et à exclure des molécules apolaires. Ainsi, une composition locale sera définie en notant $X_{i,j}$ où j est le centre d'attraction, de plus, les molécules interagissent [50].

Ce modèle moléculaire considère, pour un mélange de n constituants, n cellules élémentaires différentes selon la molécule occupant son centre. La présentation du mélange à un ensemble de cellule centrée sur l'un ou l'autre des constituants est représentée ci-dessus.

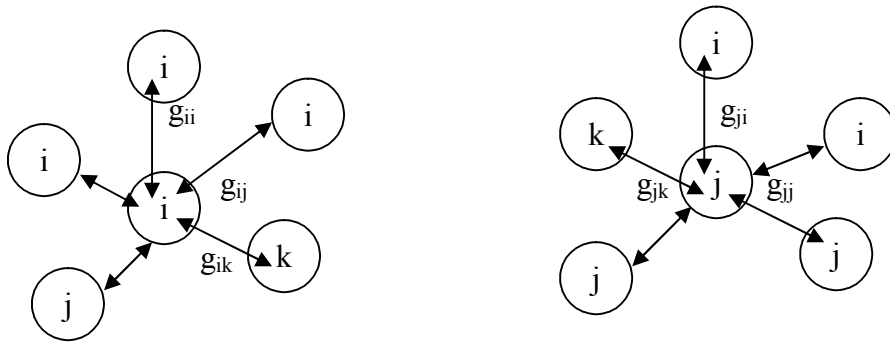


Figure II-6: assimilation d'un mélange à un ensemble de cellules [50].

L'expression de l'énergie d'excès ou de mélange s'écrit :

$$U^E = \frac{1}{2} N \left(Z_i X_i X_{j,i} (\epsilon_{j,i} - \epsilon_{i,i}) + Z_j X_j X_{i,j} (\epsilon_{i,j} - \epsilon_{j,i}) \right) \quad (\text{II.45})$$

Avec N : nombre d'Avogadro

Z_i : degré de coordination

$$\text{En posant } C_{j,i} = -\frac{1}{2} N Z (\varepsilon_{j,i} - \varepsilon_{i,i}) \quad (\text{II.46})$$

Nous obtenons :

$$U^E = \sum_i X_i \sum_j X_{j,i} C_{j,i} \quad (\text{II.47})$$

L'expression de la composition locale x_{ji} est obtenue en considérant que le rapport entre les compositions locales d'un même centre d'attraction est fonction des compositions totales :

$$\frac{X_{j,i}}{X_{i,i}} = \frac{X_j}{X_i} \exp \left(- \frac{(\varepsilon_{j,i} - \varepsilon_{i,i})}{KT} \right) \quad (\text{II.48})$$

Renon et Prausnitz ont introduit un troisième paramètre empirique de non hasard $\alpha_{j,i} = \alpha_{i,j}$ qui prend des valeurs comprises entre 0,2 et 0,5 selon le système considéré.

D'où :

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{X_j}{X_i} \exp \left(\frac{(-\alpha_{ji}(g_{ji} - g_{ii}))}{RT} \right) \quad (\text{II.49})$$

et tout en sachant que $\sum_k X_{ki} = 1$ pour une cellule i :

$$x_{ji} = \frac{X_j \exp[-\alpha_{ji}(g_{ji} - g_{ii})/RT]}{\sum_k X_k \exp[-\alpha_{ki}(g_{ki} - g_{ii})/RT]} \quad (\text{II.50})$$

En considérant la théorie des solutions régulières où l'on néglige le terme entropique et le volume d'excès, nous obtenons l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès qui est définie par la relation :

$$g^E = \sum_{i=1}^n X_i \sum_{j=1}^n \frac{X_j \exp[-\alpha_{ji}(g_{ji} - g_{ii})/RT]}{\sum_{k=1}^n X_k \exp[-\alpha_{ki}(g_{ki} - g_{ii})/RT]} (g_{ji} - g_{ii}) \quad (\text{II.51})$$

Nous pouvons constater que nous disposons de 3 paramètres pour un mélange binaire (α_{ij} ou α_{ji} ; τ_{ij} et τ_{ji}), si nous ne considérons pas de dépendance avec la température. Ces paramètres sont ajustés à partir des données expérimentales. Cependant pour représenter un mélange ternaire, on peut le faire sur la base des paramètres des binaires (dans le cas d'un mélange ternaire homogène).

En général, les paramètres α_{ij} sont fixés (correspondant à des familles de mélanges).

Soit :

$$\tau_{ij} = \frac{C_{ij}}{RT} \quad (\text{II.52})$$

et

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{II.53})$$

avec $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ et $C_{ij} = g_{ij} - g_{ii}$

L'équation devient :

$$G_m^E = RT \sum_{i=1}^n X_i \frac{\sum_{j=1}^n X_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{K=1}^n X_K G_{Ki}} \quad (\text{II.54})$$

D'où l'on tire :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_K G_{Ki} X_K} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_K G_{Kj} X_K} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_i \tau_{ij} G_{ij} X_i}{\sum_K G_{Kj} X_K} \right) \quad (\text{II.55})$$

Soit pour un mélange binaire :

$$\frac{G_m^E}{RT} = X_1 X_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{X_2 + X_1 G_{12}} \right) \quad (\text{II.56})$$

et :

$$\ln \gamma_i = X_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{X_i + X_j G_{ji}} \right)^2 + \tau_{ij} \frac{G_{ij}}{(X_j + X_i G_{ij})^2} \right] \quad (\text{II .57})$$

Avec $i \neq j$ et $i = 1$ ou 2 .

II-2-5-CONCLUSION :

Dans la plupart des modèles semiprédicatifs ou de groupes, il faut noter que les paramètres qui y interviennent ne sont évalués qu'au prix de la disponibilité de données expérimentales. Dans la partie application, ce problème sera détaillé.

III-1- INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous présentons le traitement des systèmes ternaires en premier lieu à l'aide du modèle thermodynamique NRTL qui est utilisé pour corrélérer et prédire les données d'équilibre liquide-liquide puis à l'aide du modèle DISQUAC qui nécessite la définition du groupe, les paramètres d'interaction ainsi que la connaissance des paramètres géométrique (surface, volume) des groupements constituant les molécules.

III-2- APPLICATION DU MODELE NRTL :

Nous avons évoqués ce modèle dans le chapitre précédant, toutefois il faut noter qu'il présente l'avantage sur les autres modèles, Wilson par exemple, de pouvoir représenter les équilibres liquide-liquide et aussi il ne faut pas oublier qu'il nécessite trois paramètres par binaire ce qui implique six paramètres pour le ternaire.

La prédiction des courbes des mélanges étudiées est représentée sur les figures III-1 à III-4 et les paramètres sont regroupés dans le tableau III-1.

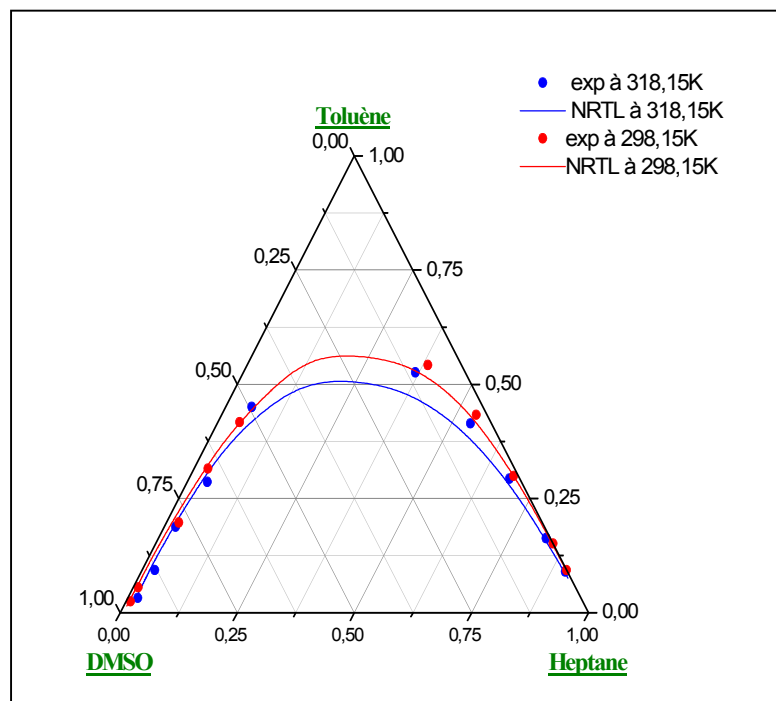


Figure III-1 : Modèle NRTL appliqué pour le système ternaire Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3) .

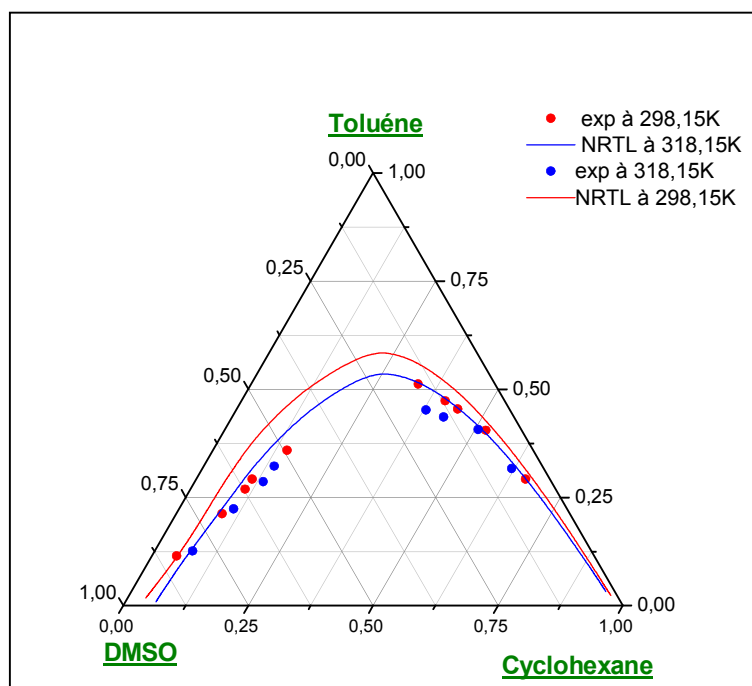


Figure III-2 : Modèle NRTL appliqué pour le système ternaire Cyclohexane(1) + Toluène (2) + DMSO (3).

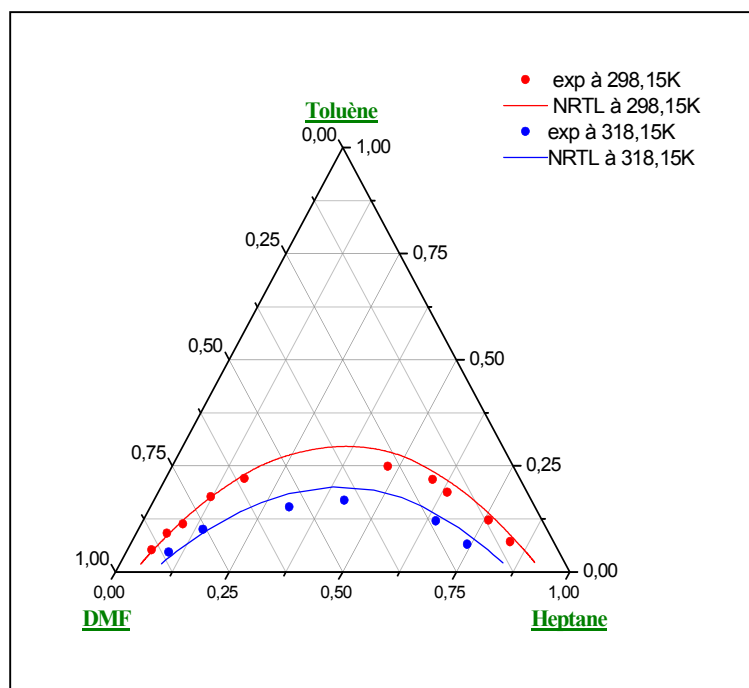


Figure III-3 : Modèle NRTL appliqué pour le système ternaire Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3).

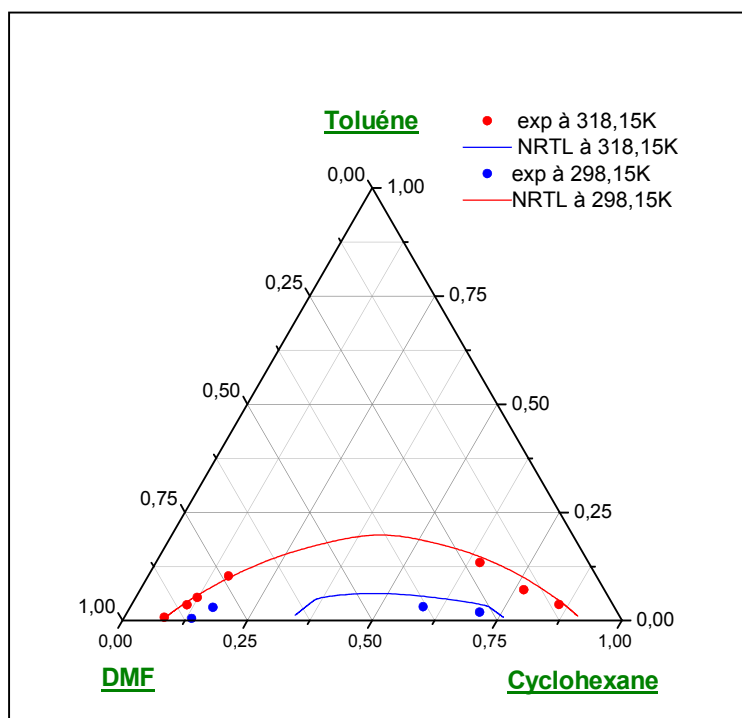


Figure III-4 : Modèle NRTL appliqué pour le système ternaire Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3).

Tableau III-1 : Les paramètres du modèles NRTL.

Mélange	T(K)	i	j	C_{ij}	C_{ji}	α_{ij}
Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3)	298.15	1	2	-33.04	-885.16	0.300
		1	3	3804.87	1406.65	0.140
		2	3	491.14	-472.96	0.250
	381.15	1	2	-940.09	-334.69	0.300
		1	3	2556.46	1241.84	0.140
		2	3	398.80	-705.51	0.250
Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3)	298.15	1	2	1649.08	-711.40	0.300
		1	3	1973.55	902.00	0.140
		2	3	630.12	352.81	0.250
	381.15	1	2	-415.74	1384.60	0.300
		1	3	2212.79	584.90	0.140
		2	3	369.36	1007.70	0.250
Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	298.15	1	2	662.22	-481.82	0.300
		1	3	693.80	1706.77	0.200
		2	3	-8.63	374.82	0.250
	381.15	1	2	800.06	-447.62	0.300
		1	3	389.02	1749.21	0.200
		2	3	1258.63	-375.21	0.250
Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3)	298.15	1	2	1814.19	-972.93	0.300
		1	3	871.64	1182.07	0.200
		2	3	-899.26	1612.30	0.250
	381.15	1	2	1002.67	501.19	0.300
		1	3	999.52	500.41	0.170
		2	3	967.96	116.60	0.250

III-3-APPLICATION DU MODELE DISQUAC :

Comme nous l'avons déjà signalé, nous allons appliquer la théorie que nous avons exposée, sur les mélanges de composés non polaires et polaires.

III-3-1-PARAMETRES GEOMETRIQUES :

Pour ces mélanges, nous considérons les types de surfaces suivants :

- 1)-type a : Aliphatique (les groupes CH₃, CH₂).
- 2)-type b : Aromatiques (les groupes C₆H₅ dans le toluène).
- 3)-type d₁ : (le groupe diméthyle sulfoxide).
- 4)-type d₂ : (le groupe DMF).

Les paramètres géométriques caractérisant les groupements, estimés par Bondi [44] (1968) sont regroupés dans le tableau III-2.

III-3-2-PARAMETRES D'INTERACTIONS :

Les paramètres d'interéchange ne peuvent pas être déterminés indépendamment. Dans le modèle DISQUAC les paramètres g_{st}/RT et h_{st}/RT sont alors ajustés sur des valeurs de G^E et H^E respectivement et pour un mélange équiolaire. La température à laquelle ces paramètres ont été ajustés est généralement $T^\circ = 298.15$ K.

➤ Système Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3).

Ce système est caractérisé par trois types de surface CH₃ et CH₂ (type a), DMSO (type d₁), C₆H₅ (type b), conduisant à trois types de contact, (a d₁), (a b) et (d₁ b), ce qui entraîne trois couples de paramètres d'interéchange : g_{ad1}/RT , h_{ad1}/RT ; g_{ab}/RT , h_{ab}/RT et g_{d1b}/RT , h_{d1b}/RT .

Les paramètres g_{ab}/RT et h_{ab}/RT relatifs au contact alcane – aromatique existent dans la littérature. Ils ont été ajustés sur les valeurs de G^E et H^E du système binaire benzène – heptane dans l'approximation zéro [51].

Les paramètres g_{d1b}/RT et h_{d1b}/RT relatifs au contact alcane - DMSO ont été ajustés sur les valeurs de GE et HE du système binaire benzène + DMSO pour un mélange équimolaire [55].

Pour les paramètres g_{ad1}/RT et h_{ad1}/RT l'ajustement a été fait sur les valeurs de G^E et H^E du système binaire isopropyl benzène + DMSO pour un mélange équimolaire [52,53,55].

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III-4 et représentés sur la figure III-5.

➤ Système Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3).

Il est décrit et traité de la même façon que le mélange précédant. Ce système est caractérisé par trois types de surface cyclohexane (type c), DMSO (type d₁), C₆H₅ (type b) ; ce qui entraîne trois couples de paramètres d'interéchange : g_{cd1}/RT , h_{cd1}/RT ; g_{cb}/RT , h_{cb}/RT et g_{d1b}/RT , h_{d1b}/RT .

Le contact cx est assimilé au contact ax (cycle - x = alcane - x)

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III-4 et représentés sur la figure III-6.

➤ Système Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3).

Ce système est caractérisé par les surfaces CH₃ et CH₂ (type a), DMF (type d₂), C₆H₅ (type b), conduisant à aux trois types de contact, (a d₂), (a b) et (d₂ b). Ce qui entraîne trois couples de paramètres d'interéchange : g_{ad2}/RT , h_{ad2}/RT ; g_{ab}/RT , h_{ab}/RT et g_{d2b}/RT , h_{d2b}/RT .

Pour la détermination des paramètres g_{ad2}/RT , h_{ad2}/RT ; g_{d2b}/RT , h_{d2b}/RT les valeurs de G^E et H^E nécessaires ont été estimées par la méthode UNIFAC (binaires benzène + DMF et éthyl benzène + DMF).

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III-4 et représentés sur la figure III-7.

➤ Système Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3).

Nous retrouvons également le même nombre et type de surface que le mélange traité précédemment.

Ce système est caractérisé par les surfaces cycle (type c), DMF (type d₂), C₆H₅ (type b). Ce qui entraîne trois couples de paramètres d'interéchange: g_{cd2}/RT , h_{cd2}/RT ; g_{cb}/RT , h_{cb}/RT et g_{d2b}/RT , h_{d2b}/RT . De la même manière que précédemment, le contact cx est assimilé au contact ax (cycle - x = alcane - x)

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III-4 et représentés sur la figure III-8.

Tableau III-2: Incréments de groupes par rapport aux volumes réduits $r_G = V_G/V_{CH_4}$, et aux surfaces $q_G = A_G/A_{CH_4}$, calculés par la méthode de Bondi ($V_{CH_4} = 17.12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$; $A_{CH_4} = 2.90 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$)

Type	Groupe	r_G	q_G
a	-H	0.20094	0.26552
a	-CH ₂	0.59754	0.46551
a	-CH ₃	0.79848	0.73103
b	C ₆ H ₅	2.67757	1.83793
d ₁	DMSO	2.50467	2.13103
k	N	0.30374	0.10907
m	CO	0.68344	0.55174
d ₂	DMF	2.78508	2.38839

Les équations utilisées pour calculer l'énergie de Gibbs d'excès et l'enthalpie d'excès sont celles décrites dans le chapitre II. La dépendance en température des paramètres d'interaction est exprimé par le terme dispersive (DIS) ou quasi-chimique (QUAC) des coefficients interéchange $C_{st,l}^{DIS}$ et $C_{st,l}^{QUASI}$, où s, t=a, b, s ou d, l=1 (énergie de Gibbs) ou l=2 (enthalpie) (l=3(capacité calorifique) dans ce travail n'est pas prise en considération).

Tableau III-3 : Volumes r_i , Surfaces totale q_i et Fractions de surfaces α_{si} calculés par r_G et q_G du tableau III-2.

Composant	r_i	q_i	α_{ai}	α_{bi}	α_{si}
Heptane	4.58466	3.78961	1.00000	0.00000	0.00000
Toluène	3.47605	2.56896	0.28456	0.71544	0.00000
DMSO	2.50467	2.13103	0.00000	0.00000	1.00000
Cyclohexane	3.58524	2.79306	1.00000	0.00000	0.00000
DMF	2.78508	2.38839	0.00000	0.00000	1.00000

Tableau III-4 : Coefficients d'inter échange dispersifs, $C_{st,l}^{dip}$ et quasi chimiques $C_{st,l}^{quac}$ où $l = 1$ (enthalpie libre), $l = 2$ (enthalpie)

Système	Contact (st)	$C_{st,1}^{dip}$	$C_{st,2}^{dip}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$
Heptane+Toluène +DMSO	ab	0.250	0.560	0.000	0.000
	ad ₁	1.400	2.000	0.000	0.000
	bd ₁	0.590	0.451	0.000	0.000
Cyclohexane+ Toluène+DMSO	cb	0.250	0.560	0.000	0.000
	cd ₁	1.400	2.000	0.000	0.000
	bd ₁	0.590	0.451	0.000	0.000
Heptane+Toluène +DMF	ab	0.250	0.560	0.000	0.000
	ad ₂	0.9363	0.0188	0.000	0.000
	bd ₂	0.2610	-0.0498	0.000	0.000
Cyclohexane+ Toluène+DMF	cb	0.250	0.560	0.000	0.000
	cd ₂	0.9363	0.0188	0.000	0.000
	bd ₂	0.2610	-0.0498	0.000	0.000

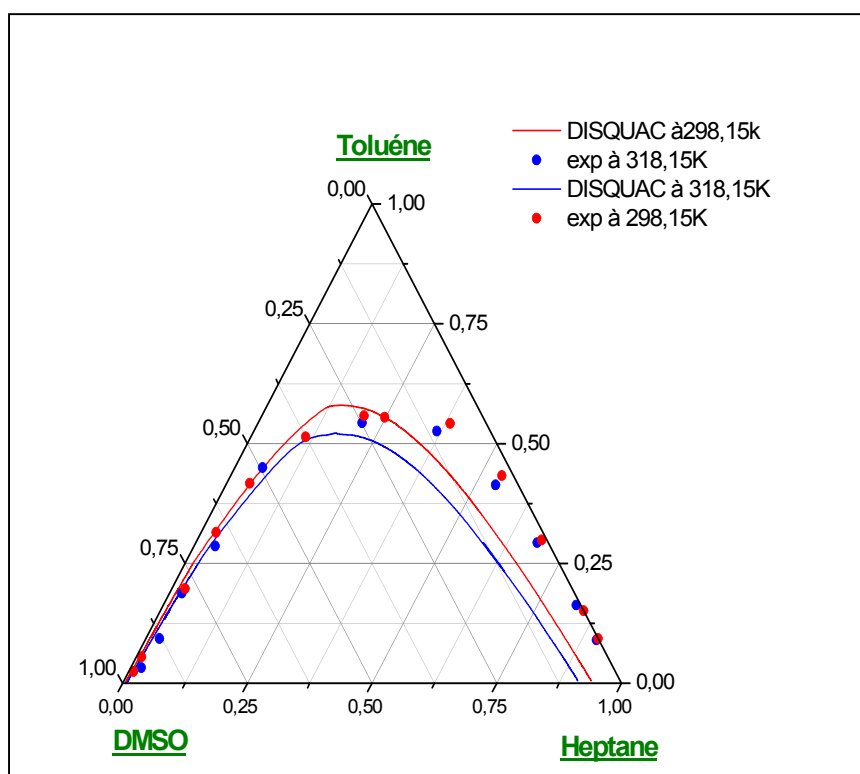


Figure III-5 : Modèle DISQUAC appliqué pour le système ternaire : Heptane (1) + Toluène (2) + DMSO (3).

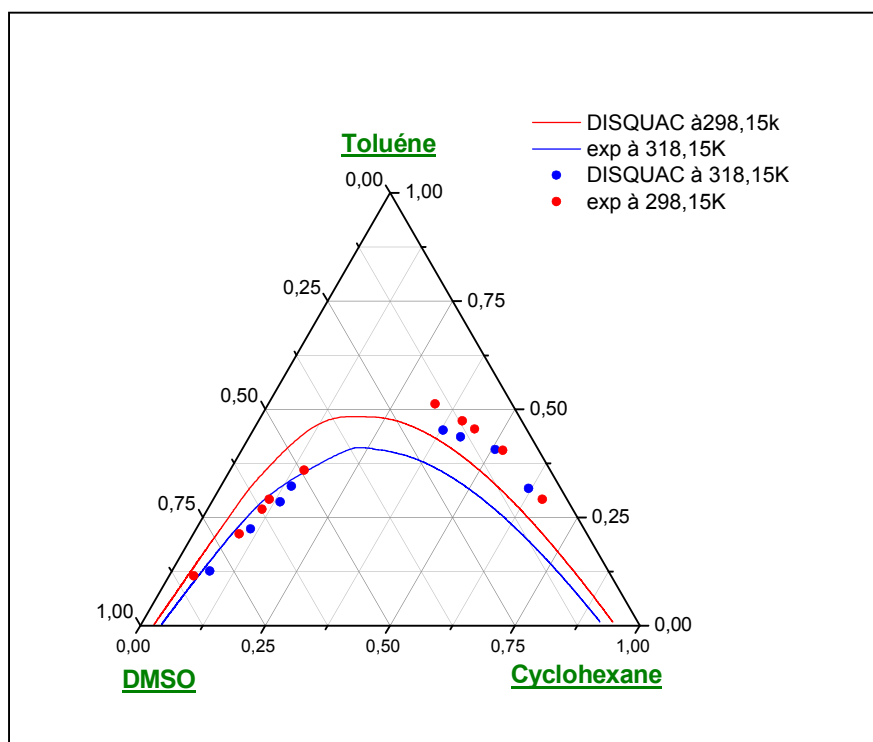


Figure III-6: Modèle DISQUAC appliqué pour le système ternaire : Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMSO (3).

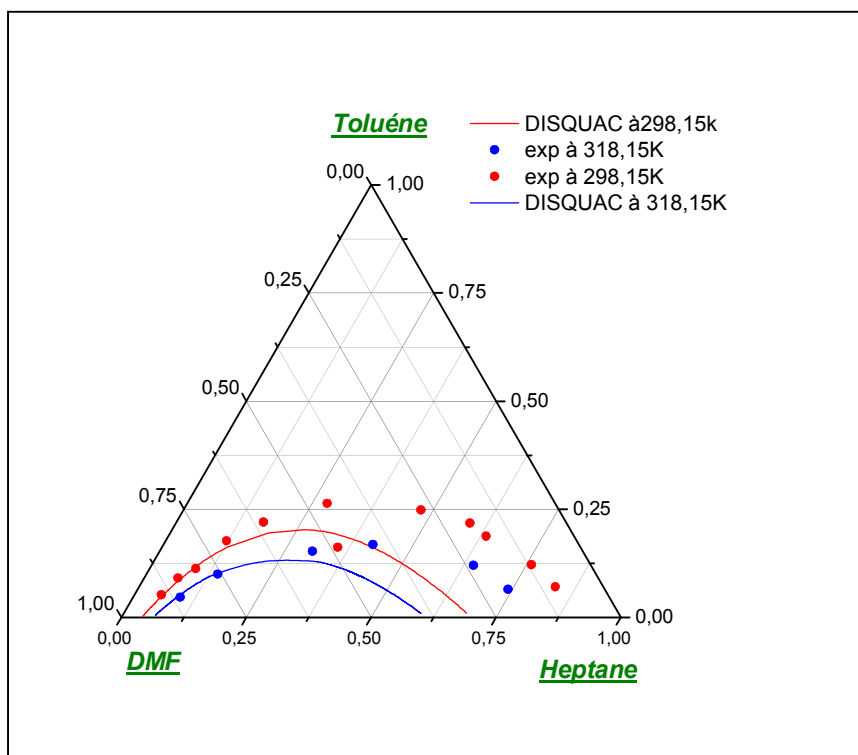


Figure III-7 : Modèle DISQUAC appliqué pour le système ternaire : Heptane (1) + Toluène (2) + DMF (3).

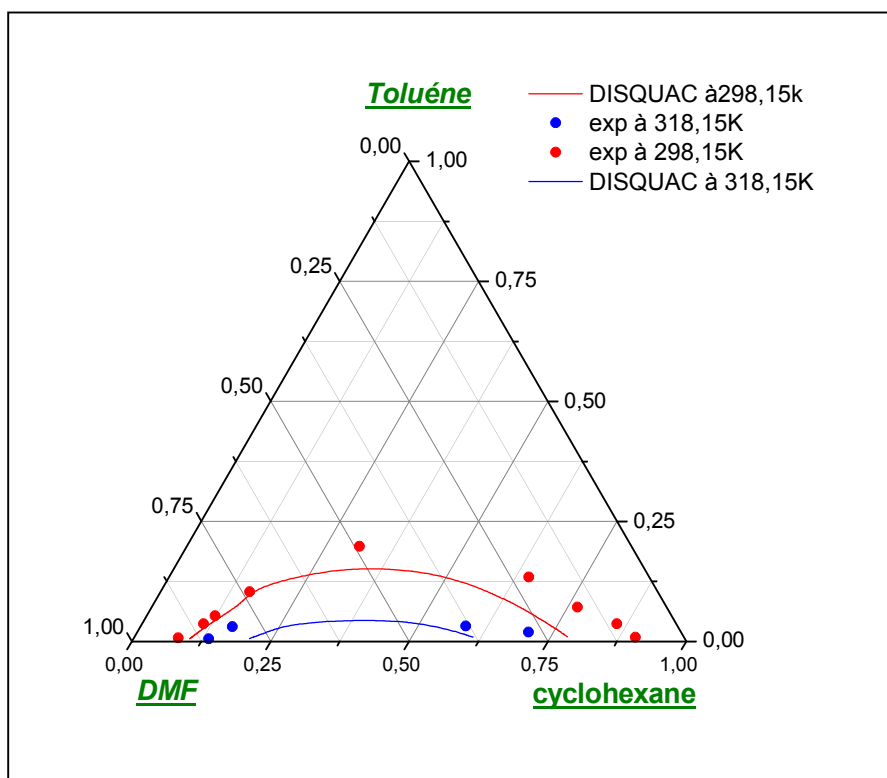


Figure III-8: Modèle DISQUAC appliqué pour le système ternaire : Cyclohexane (1) + Toluène (2) + DMF (3).

III-4-Conclusion :

L'ensemble de ces résultats montre la flexibilité satisfaisante du modèle NRTL. Le modèle DISQUAC fournit une description assez satisfaisante des nappes de miscibilité.

Les écarts observés peuvent être compensés par les avantages de généralité et capacité de prévision. Notons que pour le système Cyclohexane + toluène + DMF les paramètres ajustés sur les grandeurs d'excès G^E et H^E ne décrivent pas bien la lacune de miscibilité. Dans la figure III.8 les lignes en continu ont été calculées en ajustant le paramètre h_{cd2}/RT sur nos données expérimentales d'équilibre liquide – liquide.

Le travail que nous venons de présenter a été mené dans le but de connaître l'effet de la température sur l'extraction des hydrocarbures aromatiques par certains solvants. L'objectif consiste aussi à appliquer des modèles thermodynamiques, dont un modèle à contribution de groupes, pour tester leurs capacités prédictives.

Sur le plan expérimental, parmi les différentes opérations de séparation déjà utilisées dans l'industrie pétrochimique et pour la détermination des compositions, Nous avons effectué des analyses quantitatives réalisée par chromatographie en phase gazeuse qui est une technique très performante et très utilisée pour l'étude des systèmes ternaires, quaternaires...

Sur le plan de la modélisation, on remarque que :

La courbe d'équilibre liquide – liquide a été corrélée par un polynôme à cinq paramètres. La dépendance de Hand a aussi été utilisée pour corréler les droites conjuguées. L'ensemble est bien repris par ces calculs.

L'extraction des composés aromatiques donne de bons résultats pour des solvants dont la sélectivité et le coefficient de distribution sont élevés.

La région biphasée diminue avec l'augmentation de la température. Cette tendance est bien reproduite par le modèle NRTL pour lequel six paramètres ont été ajustés.

Le modèle prévisionnel DISQUAC décrit assez bien la courbe de miscibilité en fonction de la température.

On remarque aussi que dans la région riche en alcane il y a un décalage notable par rapport à la courbe expérimentale.

Très peu de calculs de diagrammes ternaires en liquide - liquide, ou pas du tout, ont été faits avec le modèle DISQUAC. Ce modèle prévoit donc la nappe de miscibilité et peut être utilisé dans le dimensionnement des réacteurs d'extraction liquide – liquide.

- [1] K. KELLY and B. HARDER, phenomenex Inc, Torrance, California April (2005).
- [2] R.M. DEFRE, L.A. VERHOYE, J. Appl. Chem. Biotechnol. 26 (1976) 469–487.
- [3] M.S. HASSAN, M.A. FAHIM, C. MUMFORD, J. Chem. Eng. Data 33 (1988) 162–165.
- [4] G.W. CASSELL, N. DURAL, A.L. HINES, Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1369–1374.
- [5] G.W. CASSELL, M.M. HASSAN, A.L. HINES, J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 434–438.
- [6] A. MASOHANE, S.M. NANOTI, K.G. SHARMA, S.N. PURI GUPTA, B.S. RAWAT, Fluid Phase Equil. 61 (1990) 89–98.
- [7] S. LEE, H. KIM, J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 499–503.
- [8] C.H. DEAL, H.D. EVANS, E.D. OLIVER, M.N. PAPADOPOULUS, Fifth World Petr. Congr. Proc. 3 (1959) 283–297.
- [9] S.A. AHMAD, R.S. TANWAR, R.K. GUPTA, A. KHANNA, Fluid Phase Equil. 220 (2004) 189–198.
- [10] C.F. KAO, W.C. LIN, Fluid Phase Equil. 165 (1999) 67–77.
- [11] J. CHEN, L.P. DUAN, J.G. MI, W.Y. FEI, Z.C. LI, Fluid Phase Equil. 173 (2000) 109–119.
- [12] R. RAPPEL, L.M. NELSON DE GOIS, S. MATTEDI, Fluid Phase Equil. 202 (2002) 263–276.
- [13] A. KHANNA, M.K. SINGH, S. BAJPAI, D. SANPUI, Fluid Phase Equil. 215 (2004) 207–220.
- [14] S.J. ASHCROFT, A.D. CLAYTON, R.B. SHEARN, J. Chem. Eng. Data. 27 (1982) 148–151.
- [15] W.C. LIN, N.H. KAO, J. Chem. Eng. Data 47 (2002) 1007–1011.
- [16] J. CHEN, J.G. MI, W.Y. FEI, Z.C. LI, Chem. Eng. Data. 46 (2001) 169–171.
- [17] H. RENON, J. M. PRAUSNITZ. AICHE J. 14 (1968), 135-144.
- [18] AA. FREDENSLUND, R.L.JONES, J.M.PRAUSNITZ, AICHE.J. 21 (1975)99-1086.
- [19] A. FREDENSLUND, J. GMEHLING, M.L. MICHELSEN, P. RASMUSSEN, J.M.PRAUSNITZ, Ind. Eng. Chem. ProcessDes. Dev. 16 (1977) 450-462.
- [20]J.M. PRAUSNITZ, R.N. LICHTENTHALER, E.G. DE AZEVEDO, “Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria”, 2 ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1986).
- [21] JAQUES SCHWATZENTAUBER, de la thermodynamique aux procédés : concepts et simulations (2010).
- [22] J.GMEHLING, M.SCHILLER, Ind.Eng.Chem.Res.32 (1993), 178-193.
- [23] H.V. KEHIAIAN. Group contribution methods for liquid mixtures- A critical review, Fluid phase Equilibria. 13 (1983), 243–252.

- [24] H .V. KEHIAIAN, thermodynamics of binary liquid organic mixtures. Pure Appl. Chem.57 (1985) 15-30.
- [25] M. MOHSEN-NIA, H. MODARRESS, F. DOULABI, H. BAGHERI J. Chem. Thermodynamics. 37 (2005) 1111–1118.
- [26] G.R. VAKILI-NEZHAAD, M. MOHSEN-NIA, V. TAGHIKHNI, M. BEHPOOR, M. AGHAHOSSEINI, J. Chem. Thermodyn. 36 (2004) 314–348.
- [27] A.J.P.MARTIN, R.L.M. SYNGE - A new form of chromatogram employing two liquids phases.1. A theory of chromatography. 2. Application of the microdetermination of the higher monoaminoacids in proteins. - Biochemistry Journal.35 (1941) 1358-1368.
- [28] P. ARPINO, A.PREVOT, J.SERPINET, J.TRANCHAN, A.VERGONOL, P.WITIER. quatrième édition. (Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse) Paris Milan Barcelone (1995).
- [29] G.MAHUZIER ET M.HAMON, Méthodes De Séparation, MASSON, Paris New York Barcelone Milan (1978).
- [30] S. LAUGIER, D. RICHON, New Apparatus to perform fast determinations of Mixture Vapor – Liquid Equilibria up to 10 MPa and 423 K. Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 469-472.
- [31] TM.LETCHER, G.G.REDHI, S.E.RADLOFF, U.DOMANKSA, J. Chem. Eng. Data. 41 (1996) 634-638.
- [32] J.L.M. ABBOUD, R. NOTARIO, Pure Appl Chem. 71 (1999) 645– 718.
- [33] I. BACHMAN, C.A, Anal. Ed, 12 (1940) 38-42.
- [34] D.B. HAND, J. Phys. Chem. 34 (1961) 1930–1937.
- [35] D.F. OTHMER, P.E. TOBIAS, Ind. Eng. Chem. 34 (1942) 693–700.
- [36] FM. KHOURY. Performance of multistage separation processes Gulf Publishing Company. Book division. p.o box 2608 .Houston. Texas. (1995).
- [37] J .PRAUSNITZ, T.ANDERSON, E.GRENS, R.HSIEH, J.O'CONNELL, computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria Englewood cliffs, new jersey 07632 ,Prentice-Hall, Inc. (1980).
- [38] M.KARAPETIANZ, Recueil de Problèmes de Thermodynamique Chimique. Éditions MIR. Moscou. traduction française. (1976).
- [39] J.M. SMITH, H.C. VAN NESS, M.M. ABBOT, “Introduction to chemical engineering thermodynamics”, 5 ed., McGraw-Hill, New York, (1996).
- [40] H.V. KEHIAIAN, J.P.E. GROLIER, thermodynamics of organic mixtures-A generalized quasichemical theory in terms of group surface interactions, the J. of physical chemistry.75 (1978) 1031–1048.

- [41] D.S. ABRAMS, J.M. PRAUSNITZ. Statistical thermodynamics of liquid mixture: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AICHE J.* 21 (1975) 116-128.
- [42] M.L. MICHELSEN, J.M. MOLLERUP. Thermodynamic model: Fundamentals & computational aspects. TIE-LINE Publications. First Edition. (2004).
- [43] J-P. WAUQUIER Le raffinage du pétrole. Tome 2, Procédés de séparation, Edition Technip, Paris (1998).
- [44] A. BONDI, J.WILEY & SONS: Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, Inc., New York. 1968.
- [45] W.C.MOOLLAN, URSZULA. M. DOMANSKA, *Fluid .Phase. Equilib.* (1997) 137-147.
- [46] HENRY V. KEHIAIAN, JEAN-PIERRE E.GROLIER and GEORGE C.BENSON thermodynamics of organic mixture, national research of Canada and CNRS,(1978).
- [47] E.A.GUGGENHEIM, *Mixtures*, Oxford University Press. London. (1952).
- [48] J.A. BARKER, *J.chem, phys.* 20(1952)1526.
- [49] S. DELCROS, E. JIMÉNEZ, L. ROMANÍ, A. H. ROUX, J. -P. E. GROLIER, H. V. KEHIAIAN. *J.chem, phys.* 111(1995)71-88.
- [50] J. VIDAL. *Thermodynamique Méthodes Application au Raffinage et au Génie Chimique*, Edition Techniptome 1,27. rue Ginoux.75737 PARIS cedex15, (1973).
- [51]H.V.KEHIAIAN, A.J.TRESZANOWCZ, *Bull. Acad. Pol.sci*,16 (1968)171-175
- [52] A. AIT KACI, Ph.D. THESIS, university of Lyon, France (1982) 298-313.
- [53] J.A.GONZALEZ, I.GARCIA DE LA FUENTE, J.C.COBOS, C.CASANOVA, and A.AIT KAC.112 (1995) 63-87.
- [54] H.V.KEHIAIAN, J.P.E.GROLIER and G.C.BENSON, *Chimi. Phys.* 15, (1978),1031-1034.
- [55] L. NEGADI, G.GHANEM, A.AIT KACI and J. JOSE, *J. Chimi. Phys. Data*, 3 (1997) 53-62.
- [56] J. HEINRICH, *Collect. Czech. Chem. Commun*, 40 (1975) 787-793.

Tableau 1 : AJUSTEMENT DES PARAMETRES NRTL A 298.15 K DU SYSTEME
TERNAIRE LIQUIDE - LIQUIDE :

HEPTANE (1)
TOLUENE (2)
DMSO (3)

INITIALISATION DES PARAMETRES NRTL :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	1000.00	a(21)=	-500.00
alpha(13)=	.14000	a(13)=	1000.00	a(31)=	-500.00
alpha(23)=	.25000	a(23)=	100.00	a(32)=	-100.00

PARAMETRES NRTL OBTENUS :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	-33.04	a(21)=	-885.16
alpha(13)=	.14000	a(13)=	3804.87	a(31)=	1406.65
alpha(23)=	.25000	a(23)=	491.14	a(32)=	-472.96

RESULTATS DU LISSAGE :
(LES COMPOSITIONS SONT EN FRACTIONS MASSIQUES)

```
*****
      X1A      X2A      X3A      X1B      X2B      X3B
*****
EXP  .907000   .092000   .001000   .010000   .024000   .966000
CAL  .908236   .090990   .000774   .009953   .024000   .966047
DEV  -.001236   .001010   .000226   .000047   .000000   -.000047

EXP  .849000   .150000   .001000   .011000   .055000   .934000
CAL  .846988   .151434   .001577   .011374   .054995   .933630
DEV  .002012  -.001434  -.000577  -.000374   .000005   .000370

EXP  .691000   .299000   .010000   .027000   .197000   .776000
CAL  .684959   .307316   .007725   .022697   .197188   .780115
DEV  .006041  -.008316   .002275   .004303  -.000188  -.004115

EXP  .544000   .433000   .023000   .030000   .315000   .655000
CAL  .583467   .398919   .017614   .039649   .314326   .646025
DEV  -.039467   .034081   .005386  -.009649   .000674   .008974
*****
```

Tableau 2 : DECANTATION EN DEUX PHASES A T = 298.15 DEGRES K DU MELANGE TERNAIRE :

HEPTANE (1) + TOLUENE (2) + DMSO (3)

PARAMETRES DES BINAIRES DE L'EQUATION NRTL :

ALPHA (12) =	.30000	CA (12) =	-33.04	CA (21) =	-885.16
ALPHA (13) =	.14000	CA (13) =	3804.87	CA (31) =	1406.65
ALPHA (23) =	.25000	CA (23) =	491.14	CA (32) =	-472.96

```

*****
*                               *
*                               * DECANTATION DU MELANGE *
*                               *
* MELANGE GENERAL              *
*                               *
*                               * PHASE A *
*                               * PHASE B *
*                               *
* Z1      Z2      Z3      * X1A      X2A      X3A      * X1B      X2B      X3B *
*
* .475    .050    .475    * .008    .015    .977    * .916    .083    .001 *
* .450    .100    .450    * .007    .036    .956    * .842    .156    .002 *
* .425    .150    .425    * .007    .063    .929    * .773    .222    .004 *
* .400    .200    .400    * .008    .096    .896    * .709    .282    .008 *
* .375    .250    .375    * .009    .133    .858    * .648    .337    .015 *
* .350    .300    .350    * .011    .175    .814    * .588    .388    .024 *
* .325    .350    .325    * .014    .221    .765    * .528    .434    .037 *
* .300    .400    .300    * .019    .272    .710    * .467    .476    .056 *
* .275    .450    .275    * .026    .327    .647    * .403    .513    .083 *
* .250    .500    .250    * .038    .389    .573    * .333    .544    .123 *
* .225    .550    .225    * .065    .461    .474    * .247    .562    .190 *
*****

```

Tableau 3 : AJUSTEMENT DES PARAMETRES NRTL A 318.15 K DU SYSTEME TERNAIRE LIQUIDE - LIQUIDE :

HEPTANE	(1)
TOLUENE	(2)
DMSO	(3)

INITIALISATION DES PARAMETRES NRTL :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	1000.00	a(21)=	-500.00
alpha(13)=	.14000	a(13)=	1000.00	a(31)=	-500.00
alpha(23)=	.25000	a(23)=	100.00	a(32)=	-100.00

PARAMETRES NRTL OBTENUS :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	-940.09	a(21)=	-334.69
alpha(13)=	.14000	a(13)=	2556.46	a(31)=	1241.84
alpha(23)=	.25000	a(23)=	398.80	a(32)=	-705.51

RESULTATS DU LISSAGE :
(LES COMPOSITIONS SONT EN FRACTIONS MASSIQUES)

	X1A	X2A	X3A	X1B	X2B	X3B

EXP	.905000	.090000	.005000	.022000	.032000	.946000
CAL	.911064	.083286	.005650	.021799	.032001	.946200
DEV	-.006064	.006714	-.000650	.000201	-.000001	-.000200
EXP	.828000	.163000	.009000	.028000	.093000	.879000
CAL	.803604	.185619	.010777	.025752	.093046	.881202
DEV	.024396	-.022619	-.001777	.002248	-.000046	-.002202
EXP	.685000	.293000	.022000	.025000	.188000	.787000
CAL	.682687	.296188	.021125	.034580	.187601	.777819
DEV	.002313	-.003188	.000875	-.009580	.000399	.009181
EXP	.541000	.414000	.045000	.043000	.286000	.671000
CAL	.576656	.386599	.036744	.048395	.285657	.665948
DEV	-.035656	.027401	.008256	-.005395	.000343	.005052
EXP	.367000	.526000	.107000	.056000	.450000	.494000
CAL	.404971	.509068	.085961	.092103	.446376	.461521
DEV	-.037971	.016932	.021039	-.036103	.003624	.032479

Tableau 4 : DECANTATION EN DEUX PHASES A $T = 318.15$ DEGRES K DU MELANGE TERNAIRE :

HEPTANE (1) + TOLUENE (2) + DMSO (3)

PARAMETRES DES BINAIRES DE L'EQUATION NRTL :

ALPHA (12) =	.30000	CA(12) =	-940.09	CA(21) =	-334.69
ALPHA (13) =	.14000	CA(13) =	2556.46	CA(31) =	1241.84
ALPHA (23) =	.25000	CA(23) =	398.80	CA(32) =	-705.51

* MELANGE GENERAL			* DECONTANTATION DU MELANGE					*		
*****			*****					*****		
* PHASE A			*		* PHASE B				*	

* Z1	Z2	Z3	* X1A	X2A	X3A	* X1B	X2B	X3B	*	

* .475	.050	.475	* .018	.024	.958	* .919	.075	.006	*	
* .450	.100	.450	* .017	.052	.931	* .846	.144	.011	*	
* .425	.150	.425	* .017	.083	.900	* .776	.207	.017	*	
* .400	.200	.400	* .017	.119	.864	* .708	.266	.026	*	
* .375	.250	.375	* .019	.157	.824	* .642	.319	.039	*	
* .350	.300	.350	* .021	.200	.779	* .576	.368	.056	*	
* .325	.350	.325	* .025	.247	.728	* .508	.413	.079	*	
* .300	.400	.300	* .032	.299	.669	* .437	.452	.111	*	
* .275	.450	.275	* .044	.356	.600	* .360	.485	.155	*	
* .250	.500	.250	* .070	.422	.508	* .267	.507	.226	*	
* .225	.550	.225	* .161	.554	.285	* .161	.554	.285	*	

Tableau 5 : AJUSTEMENT DES PARAMETRES NRTL A 298.15 K DU SYSTEME
TERNAIRE LIQUIDE - LIQUIDE :

CYCLOHEXANE (1)
TOLUENE (2)
DMSO (3)

INITIALISATION DES PARAMETRES NRTL :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	2005.00	a(21)=	600.00
alpha(13)=	.14000	a(13)=	2000.00	a(31)=	900.00
alpha(23)=	.26000	a(23)=	900.00	a(32)=	500.00

PARAMETRES NRTL OBTENUS :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	1649.08	a(21)=	-711.40
alpha(13)=	.14000	a(13)=	1973.55	a(31)=	902.00
alpha(23)=	.26000	a(23)=	630.12	a(32)=	352.81

RESULTATS DU LISSAGE :
(LES COMPOSITIONS SONT EN FRACTIONS MASSIQUES)

```
*****
X1A      X2A      X3A      X1B      X2B      X3B
*****
EXP .659000 .292000 .049000 .049000 .115000 .836000
CAL .681275 .274697 .044028 .052369 .114972 .832659
DEV -.022275 .017303 .004972 -.003369 .000028 .003341

EXP .523000 .405000 .072000 .092000 .212000 .696000
CAL .446072 .458691 .095237 .063043 .212443 .724514
DEV .076928 -.053691 -.023237 .028957 -.000443 -.028514

EXP .442000 .454000 .104000 .109000 .269000 .622000
CAL .354173 .515789 .130038 .069579 .269766 .660655
DEV .087827 -.061789 -.026038 .039421 -.000766 -.038655

EXP .408000 .473000 .119000 .112000 .292000 .596000
CAL .323137 .531437 .145426 .072512 .292833 .634655
DEV .084863 -.058437 -.026426 .039488 -.000833 -.038655

EXP .334000 .512000 .154000 .148000 .359000 .493000
CAL .246558 .556855 .196587 .082930 .360692 .556378
DEV .087442 -.044855 -.042587 .065070 -.001692 -.063378
*****
```

Tableau 6 : DECANTATION EN DEUX PHASES A T = 298.15 DEGRES K DU MELANGE TERNAIRE :

CYCLOHEXANE(1) + TOLUENE (2) + DMSO (3)

PARAMETRES DES BINAIRES DE L'EQUATION NRTL :

ALPHA (12) =	.30000	CA(12) =	1649.08	CA(21) =	-711.40
ALPHA (13) =	.14000	CA(13) =	1973.55	CA(31) =	902.00

ALPHA (23) = .26000 CA(23) = 630.12 CA(32) = 352.81

```

*****
*                               * DECONTATION DU MELANGE *
* MELANGE GENERAL              *****
*                               * PHASE A * PHASE B *
*****
* Z1      Z2      Z3      * X1A      X2A      X3A      * X1B      X2B      X3B *
*****
* .490     .020     .490   * .036     .017     .947   * .965     .023     .012 *
* .480     .040     .480   * .039     .033     .928   * .939     .047     .014 *
* .475     .050     .475   * .040     .041     .919   * .926     .060     .014 *
* .450     .100     .450   * .046     .075     .879   * .857     .125     .018 *
* .425     .150     .425   * .050     .105     .845   * .784     .193     .023 *
* .400     .200     .400   * .053     .132     .815   * .709     .261     .030 *
* .375     .250     .375   * .055     .157     .788   * .635     .326     .039 *
* .350     .300     .350   * .056     .182     .762   * .564     .386     .050 *
* .325     .350     .325   * .057     .208     .736   * .495     .441     .064 *
* .300     .400     .300   * .058     .235     .708   * .430     .489     .081 *
* .275     .450     .275   * .059     .265     .676   * .368     .529     .103 *
* .250     .500     .250   * .061     .299     .640   * .308     .562     .130 *
* .225     .550     .225   * .064     .340     .595   * .250     .583     .166 *
* .200     .600     .200   * .071     .395     .534   * .192     .588     .220 *
*****

```

Tableau 7 : AJUSTEMENT DES PARAMETRES NRTL A 318.15 K DU SYSTEME
TERNAIRE LIQUIDE - LIQUIDE :

CYCLOHEXANE (1)
TOLUENE (2)
DMSO (3)

INITIALISATION DES PARAMETRES NRTL :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	2000.00	a(21)=	300.00
alpha(13)=	.14000	a(13)=	2000.00	a(31)=	300.00
alpha(23)=	.25000	a(23)=	200.00	a(32)=	100.00

PARAMETRES NRTL OBTENUS :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	-415.74	a(21)=	1384.57
alpha(13)=	.14000	a(13)=	2212.79	a(31)=	584.86
alpha(23)=	.25000	a(23)=	369.36	a(32)=	1007.68

RESULTATS DU LISSAGE :
(LES COMPOSITIONS SONT EN FRACTIONS MASSIQUES)

```

*****
* X1A      X2A      X3A      X1B      X2B      X3B
*****
EXP .619000 .317000 .064000 .076000 .126000 .798000
CAL .627190 .313556 .059255 .079398 .125969 .794632
DEV -.008189 .003444 .004745 -.003398 .000031 .003367

EXP .507000 .407000 .086000 .109000 .223000 .668000
CAL .435632 .434882 .129486 .099187 .223158 .677655

```

```

DEV    .071368  -.027882  -.043486   .009813  -.000158  -.009655

EXP    .423000   .436000   .141000   .137000   .286000   .577000
CAL    .313124   .466804   .220072   .117854   .286396   .595750
DEV    .109876  -.030804  -.079072   .019146  -.000396  -.018750

EXP    .380000   .452000   .168000   .141000   .322000   .537000
CAL    .244676   .454537   .300787   .131166   .322229   .546605
DEV    .135324  -.002537  -.132787   .009834  -.000229  -.009605
*****

```

Tableau 8 : DECANTATION EN DEUX PHASES A T = 318.15 DEGRES K DU MELANGE TERNAIRE :

CYCLOHEXANE (1) + TOLUENE (2) + DMSO (3)

PARAMETRES DES BINAIRES DE L'EQUATION NRTL :

```

ALPHA (12) = .30000      CA(12) = -415.74      CA(21) = 1384.60
ALPHA (13) = .14000      CA(13) = 2212.79     CA(31) = 584.90
ALPHA (23) = .25000      CA(23) = 369.36      CA(32) = 1007.70

```

```

*****
*                               *
*                               * DECANTATION DU MELANGE *
*                               *
* MELANGE GENERAL              *
*                               *
*                               * PHASE A *
*                               * PHASE B *
*                               *
* Z1    Z2    Z3    * X1A    X2A    X3A * X1B    X2B    X3B *
*
* .490   .020   .490 * .061   .008   .931 * .950   .032   .018 *
* .480   .040   .480 * .061   .017   .922 * .916   .064   .020 *
* .475   .050   .475 * .061   .021   .917 * .900   .079   .021 *
* .450   .100   .450 * .063   .044   .893 * .818   .154   .028 *
* .425   .150   .425 * .065   .067   .868 * .741   .223   .036 *
* .400   .200   .400 * .067   .092   .841 * .666   .287   .047 *
* .375   .250   .375 * .070   .118   .812 * .595   .346   .059 *
* .350   .300   .350 * .074   .145   .781 * .526   .399   .075 *
* .325   .350   .325 * .078   .175   .747 * .460   .446   .095 *
* .300   .400   .300 * .083   .206   .711 * .396   .485   .119 *
* .275   .450   .275 * .088   .241   .671 * .334   .516   .149 *
* .250   .500   .250 * .094   .280   .626 * .275   .536   .189 *
* .225   .550   .225 * .100   .326   .574 * .219   .539   .242 *
*****

```

Tableau 9 : AJUSTEMENT DES PARAMETRES NRTL A 298.15 K DU SYSTEME TERNAIRE LIQUIDE - LIQUIDE :

```

HEPTANE    (1)
TOLUENE    (2)
DMf         (3)

```

INITIALISATION DES PARAMETRES NRTL :

```

alpha(12)= .30000      a(12)= 1000.00      a(21)= -500.00
alpha(13)= .20000      a(13)= 1000.00      a(31)= -500.00
alpha(23)= .25000      a(23)= 1000.00      a(32)= -500.00

```

PARAMETRES NRTL OBTENUS :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	662.22	a(21)=	-481.82
alpha(13)=	.20000	a(13)=	1000.00	a(31)=	-500.00
alpha(23)=	.25000	a(23)=	1000.00	a(32)=	-500.00

PARAMETRES NRTL OBTENUS :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	662.22	a(21)=	-481.82
alpha(13)=	.20000	a(13)=	693.80	a(31)=	1706.77
alpha(23)=	.25000	a(23)=	-8.63	a(32)=	374.82

RESULTATS DU LISSAGE :
(LES COMPOSITIONS SONT EN FRACTIONS MASSIQUES)

```

*****
      X1A      X2A      X3A      X1B      X2B      X3B
*****
EXP  .833000   .071000   .096000   .054000   .052000   .894000
CAL  .833461   .070951   .095589   .054071   .051999   .893930
DEV  -.000461   .000049   .000411   -.000071   .000001   .000070

EXP  .589000   .218000   .193000   .122000   .177000   .701000
CAL  .570150   .220206   .209644   .120932   .177053   .702015
DEV  .018850   -.002206   -.016644   .001068   -.000053   -.001015

EXP  .475000   .249000   .276000   .174000   .220000   .606000
CAL  .465527   .257204   .277270   .164990   .220563   .614447
DEV  .009473   -.008204   -.001270   .009010   -.000563   -.008447
*****

```

Tableau 10: DECANTATION EN DEUX PHASES A T = 298.15 DEGRES K DU MELANGE TERNAIRE :

HEPTANE (1) + TOLUENE (2) + DMF (3)

PARAMETRES DES BINAIRES DE L'EQUATION NRTL :

ALPHA (12) =	.30000	CA(12) =	662.22	CA(21) =	-481.82
ALPHA (13) =	.20000	CA(13) =	693.80	CA(31) =	1706.77
ALPHA (23) =	.25000	CA(23) =	-8.63	CA(32) =	374.82

```

*****
*                               *
*                               *
*      MELANGE GENERAL          *
*                               *
*                               *
*      PHASE A                  *
*                               *
*      PHASE B                  *
*                               *
*      Z1      Z2      Z3      *      X1A      X2A      X3A      *      X1B      X2B      X3B      *
*      *      *      *      *      *      *      *      *      *      *      *      *
*      .490    .020    .490    *      .047    .018    .936    *      .912    .022    .066    *
*      .485    .030    .485    *      .049    .027    .924    *      .898    .033    .069    *
*      .480    .040    .480    *      .052    .036    .912    *      .884    .044    .072    *
*      .475    .050    .475    *      .055    .045    .900    *      .869    .055    .076    *
*      .450    .100    .450    *      .073    .090    .837    *      .796    .109    .095    *
*      .425    .150    .425    *      .095    .136    .768    *      .717    .162    .121    *
*      .400    .200    .400    *      .127    .184    .689    *      .631    .213    .156    *
*      .375    .250    .375    *      .174    .235    .591    *      .528    .262    .210    *
*      .365    .270    .365    *      .203    .256    .540    *      .477    .279    .243    *
*      .355    .290    .355    *      .250    .280    .470    *      .410    .295    .296    *
*      *      *      *      *      *      *      *      *      *      *      *      *
*****

```

Tableau 11 : AJUSTEMENT DES PARAMETRES NRTL A 318.15 K DU SYSTEME
TERNAIRE LIQUIDE - LIQUIDE :

HEPTANE (1)
TOLUENE (2)
DMF (3)

INITIALISATION DES PARAMETRES NRTL :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	1000.00	a(21)=	-500.00
alpha(13)=	.20000	a(13)=	1000.00	a(31)=	-500.00
alpha(23)=	.25000	a(23)=	1000.00	a(32)=	-500.00

PARAMETRES NRTL OBTENUS :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	800.06	a(21)=	-447.62
alpha(13)=	.20000	a(13)=	389.02	a(31)=	1749.21
alpha(23)=	.25000	a(23)=	1258.63	a(32)=	-375.21

RESULTATS DU LISSAGE :
(LES COMPOSITIONS SONT EN FRACTIONS MASSIQUES)

```
*****
X1A      X2A      X3A      X1B      X2B      X3B
*****
EXP .742000 .065000 .193000 .094000 .047000 .859000
CAL .741126 .060401 .198473 .097617 .046953 .855430
DEV .000874 .004599 -.005473 -.003617 .000047 .003570

EXP .645000 .120000 .235000 .143000 .100000 .757000
CAL .592665 .126534 .280800 .140925 .100058 .759017
DEV .052335 -.006534 -.045800 .002075 -.000058 -.002017

EXP .419000 .169000 .412000 .306000 .153000 .541000
CAL .465005 .146037 .388958 .453409 .146345 .400246
DEV -.046005 .022963 .023042 -.147409 .006655 .140754
*****
```

Tableau 12 : DECANTATION EN DEUX PHASES A T = 318.15 DEGRES K DU MELANGE TERNAIRE :

HEPTANE (1) + TOLUENE (2) + DMF (3)

PARAMETRES DES BINAIRES DE L'EQUATION NRTL :

ALPHA (12) =	.30000	CA(12) =	800.06	CA(21) =	-447.62
ALPHA (13) =	.20000	CA(13) =	389.02	CA(31) =	1749.21
ALPHA (23) =	.25000	CA(23) =	1258.63	CA(32) =	-375.21

```
*****
*                               *
*                               * DECANTATION DU MELANGE *
* MELANGE GENERAL             *
*                               *
*                               * PHASE A * PHASE B *
*                               *
*****
```

```

*  Z1      Z2      Z3      *  X1A      X2A      X3A      *  X1B      X2B      X3B  *
*****
*  .490    .020    .490    *  .092    .019    .888    *  .843    .021    .137  *
*  .485    .030    .485    *  .098    .029    .873    *  .827    .031    .142  *
*  .480    .040    .480    *  .105    .038    .857    *  .811    .041    .148  *
*  .475    .050    .475    *  .111    .048    .841    *  .794    .052    .154  *
*  .450    .100    .450    *  .150    .095    .755    *  .704    .104    .192  *
*  .425    .150    .425    *  .206    .143    .650    *  .596    .155    .249  *
*  .415    .170    .415    *  .239    .163    .597    *  .542    .175    .283  *
*  .405    .190    .405    *  .289    .185    .526    *  .472    .193    .335  *
*****

```

Tableau 13 : AJUSTEMENT DES PARAMETRES NRTL A 298.15 K DU SYSTEME
TERNAIRE LIQUIDE - LIQUIDE :

CYCLOHEXANE (1)
TOLUENE (2)
DMF (3)

INITIALISATION DES PARAMETRES NRTL :

```

alpha(12)= .30000      a(12)= 1000.00      a(21)= -500.00
alpha(13)= .20000      a(13)= 1000.00      a(31)= -500.00
alpha(23)= .25000      a(23)= 1000.00      a(32)= -500.00

```

PARAMETRES NRTL OBTENUS :

```

alpha(12)= .30000      a(12)= 1814.19      a(21)= -972.93
alpha(13)= .20000      a(13)= 871.64      a(31)= 1182.07
alpha(23)= .25000      a(23)= -899.26      a(32)= 1612.30

```

RESULTATS DU LISSAGE :
(LES COMPOSITIONS SONT EN FRACTIONS MASSIQUES)

```

*****
X1A      X2A      X3A      X1B      X2B      X3B
*****
EXP .904000 .008000 .088000 .080000 .007000 .913000
CAL .903655 .007525 .088819 .082673 .006998 .910329
DEV .000345 .000475 -.000819 -.002673 .000002 .002671

EXP .856000 .037000 .107000 .111000 .036000 .853000
CAL .842346 .041846 .115808 .104198 .036033 .859769
DEV .013654 -.004846 -.008808 .006802 -.000033 -.006769

EXP .768000 .071000 .161000 .123000 .053000 .824000
CAL .798358 .064032 .137610 .119282 .053026 .827692
DEV -.030358 .006968 .023390 .003718 -.000026 -.003692

EXP .649000 .134000 .217000 .161000 .103000 .736000
CAL .632096 .129150 .238754 .179206 .102748 .718046
DEV .016904 .004850 -.021754 -.018206 .000252 .017954
*****

```

Tableau 14 : DECANTATION EN DEUX PHASES A T = 298.15 DEGRES K DU MELANGE TERNAIRE :

CYCLOHEXANE(1) + TOLUENE (2) + DMF (3)

PARAMETRES DES BINAIRES DE L EQUATION NRTL :

ALPHA (12) =	.30000	CA(12) =	1814.19	CA(21) =	-972.93
ALPHA (13) =	.20000	CA(13) =	871.64	CA(31) =	1182.07
ALPHA (23) =	.25000	CA(23) =	-899.26	CA(32) =	1612.30

```

*****
*                               DECONTATION DU MELANGE                               *
* MELANGE GENERAL               *****                                           *
*                               *                               PHASE A                               *
*                               *                               PHASE B                               *
*****
* Z1      Z2      Z3      * X1A      X2A      X3A      * X1B      X2B      X3B *
*****
* .495    .010    .495    * .084    .010    .906    * .907    .010    .083 *
* .490    .020    .490    * .090    .020    .890    * .892    .020    .088 *
* .485    .030    .485    * .097    .029    .873    * .876    .031    .093 *
* .480    .040    .480    * .104    .039    .857    * .860    .041    .099 *
* .475    .050    .475    * .112    .049    .840    * .843    .051    .106 *
* .450    .100    .450    * .157    .096    .746    * .749    .104    .147 *
* .425    .150    .425    * .226    .145    .629    * .629    .155    .216 *
* .410    .180    .410    * .302    .176    .522    * .521    .184    .295 *
* .400    .200    .400    * .396    .200    .404    * .396    .200    .404 *
*****

```

Tableau 15 : AJUSTEMENT DES PARAMETRES NRTL A 318.15 K DU SYSTEME
TERNAIRE LIQUIDE - LIQUIDE :

CYCLOHEXANE (1)
TOLUENE (2)
DMF (3)

INITIALISATION DES PARAMETRES NRTL :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	1000.00	a(21)=	500.00
alpha(13)=	.17000	a(13)=	1000.00	a(31)=	500.00
alpha(23)=	.25000	a(23)=	1000.00	a(32)=	100.00

PARAMETRES NRTL OBTENUS :

alpha(12)=	.30000	a(12)=	975.80	a(21)=	501.01
alpha(13)=	.17000	a(13)=	999.39	a(31)=	500.46
alpha(23)=	.25000	a(23)=	961.90	a(32)=	95.19

RESULTATS DU LISSAGE :
(LES COMPOSITIONS SONT EN FRACTIONS MASSIQUES)

```

*****
* X1A      X2A      X3A      X1B      X2B      X3B *
*****
EXP .706000 .019000 .275000 .136000 .005000 .859000
CAL .752422 .003163 .244415 .391796 .004829 .603376
DEV -.046422 .015837 .030585 -.255796 .000171 .255624

EXP .586000 .032000 .382000 .166000 .030000 .804000
CAL .722391 .020155 .257453 .411988 .029008 .559004
DEV -.136391 .011845 .124547 -.245988 .000992 .244996
*****

```

Tableau 16 : DECANTATION EN DEUX PHASES A T = 318.15 DEGRES K DU MELANGE TERNAIRE :

CYCLOHEXANE (1) + TOLUENE (2) + DMF (3)

PARAMETRES DES BINAIRES DE L'EQUATION NRTL :

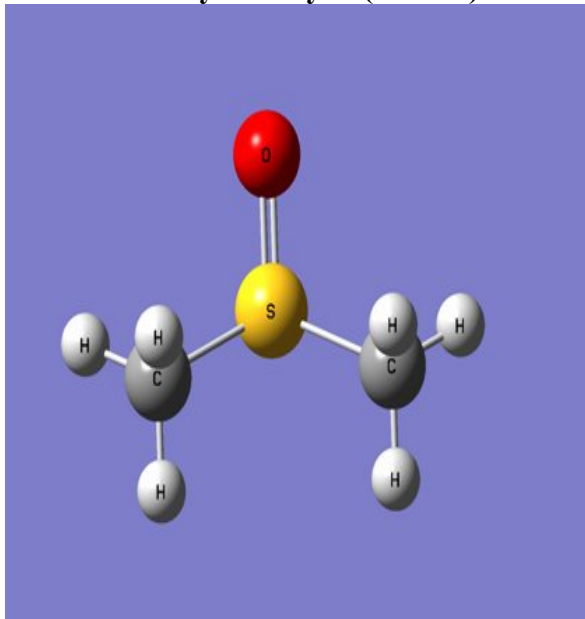
ALPHA (12) =	.30000	CA(12) =	1002.67	CA(21) =	501.19
ALPHA (13) =	.17000	CA(13) =	999.52	CA(31) =	500.41
ALPHA (23) =	.25000	CA(23) =	967.96	CA(32) =	116.60

```

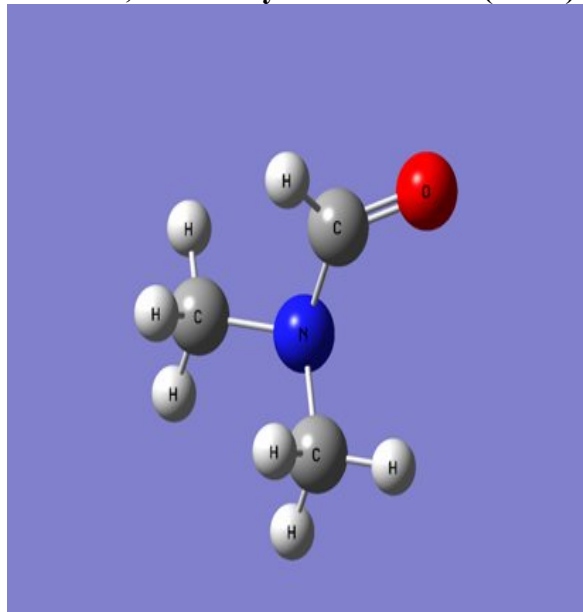
*****
*                               DECONTANTION DU MELANGE                               *
*   MELANGE GENERAL   *****                                         *
*                               *                               PHASE B                               *
*                               *                               PHASE B                               *
*****
*   Z1      Z2      Z3      *   X1A      X2A      X3A      *   X1B      X2B      X3B      *
*****
*   .495    .010    .495    *   .340    .012    .648    *   .759    .007    .234    *
*   .490    .020    .490    *   .346    .023    .631    *   .747    .015    .239    *
*   .485    .030    .485    *   .353    .034    .613    *   .734    .022    .244    *
*   .480    .040    .480    *   .360    .045    .595    *   .720    .030    .250    *
*   .475    .050    .475    *   .368    .055    .577    *   .705    .038    .256    *
*****

```

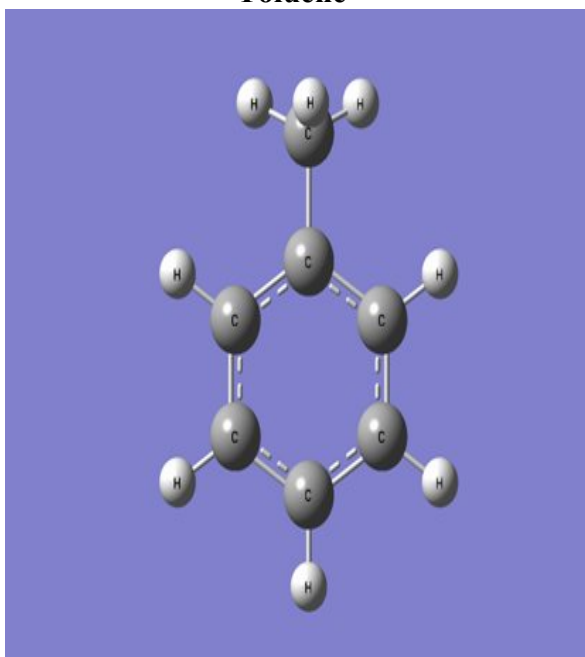
diméthylsulfoxyde (DMSO)



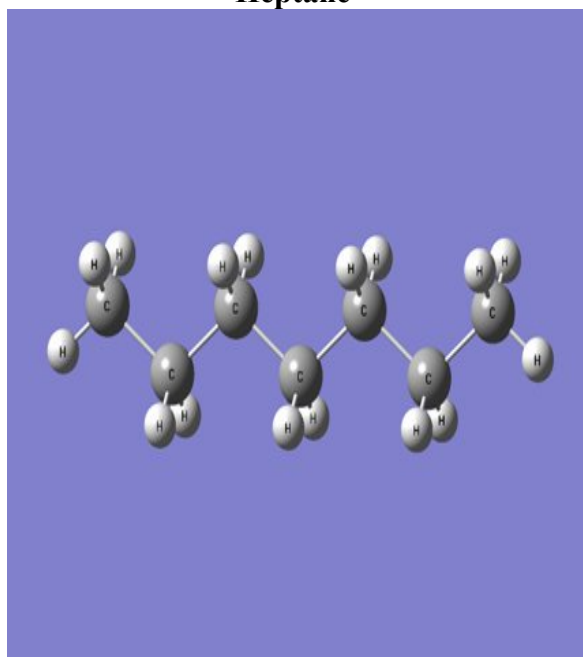
N,N-diméthylméthanamide (DMF)



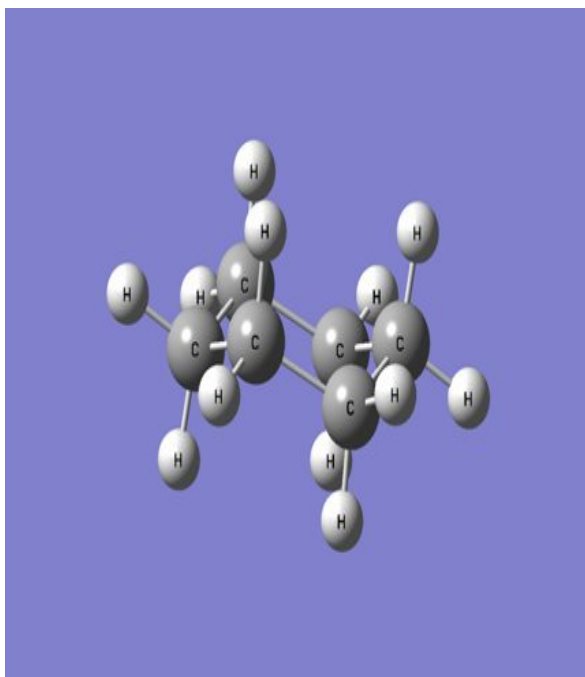
Toluène



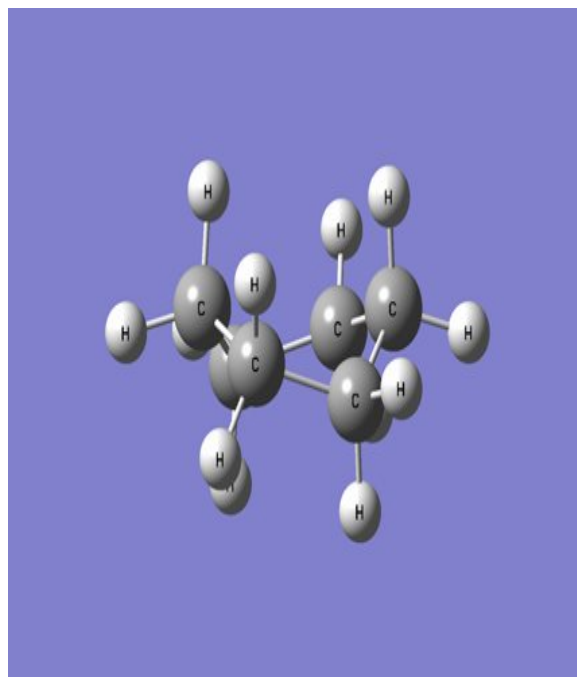
Heptane



Cyclohexane« chaise »



Cyclohexane« bateau »



RESUME

Les coupes pétrolières sont des mélanges naturels contenant plusieurs types d'hydrocarbures tels que des aliphatiques et des dérivés aromatiques. Ces mélanges présentent des intérêts et des problèmes particuliers quand il s'agit de les séparer.

En effet, l'industrie pétrochimique s'intéresse beaucoup à la séparation des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène (BTEX) présents dans le pétrole. A cet effet l'extraction liquide – liquide présente beaucoup d'avantages tels que la non dégradation des produits.

L'étude des équilibres liquide–liquide tels que les systèmes ternaires formés d'alcane, d'hydrocarbures aromatiques et d'un solvant est donc nécessaire aussi bien sur le plan expérimental que théorique.

- ✓ Sur le plan expérimental, les données d'équilibre liquide – liquide sont nécessaires pour le dimensionnement d'extracteurs.
- ✓ Sur le plan théorique, il s'agit de tester les capacités d'un certain nombre de modèles thermodynamiques à prédire les équilibres liquide–liquide étudiés.

Le but de cette étude est de déterminer l'effet de la température sur l'opération d'extraction liquide – liquide. Des mesures d'équilibre liquide – liquide ont donc été menées à différentes températures et avec différents solvants. Des modèles thermodynamiques ont été appliqués pour tester leur capacité à prendre en compte l'effet de température.

Mots clés:

- Equilibre liquide- liquide, mélanges ternaires, extraction par solvant, hydrocarbures aromatiques.

ABSTRACT

Petroleum fractions are mixtures containing several kinds of natural hydrocarbons such as aliphatic and aromatic derivatives. These blends have interests and special problems when it comes to separate them.

Indeed, the petrochemical industry is very interested in the separation of aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) present in oil. To this end the liquid - liquid extraction has many advantages such as non-degradation products.

The study of liquid-liquid, such as ternary systems composed of alkanes, aromatics and a solvent is necessary both experimentally and theoretically.

- ✓ Experimentally the data of liquid - liquid are required for the design of extractor.
- ✓ Theoretically, it is to test the capabilities of a number of thermodynamic models to predict the liquid-liquid studied.

The purpose of this study is to determine the effect of temperature on the operation of liquid- liquid extraction. Measures of liquid - liquid have been carried out at different temperatures and with different solvents. Thermodynamic models were applied to test their ability to take into account the effect of temperature.

Keywords:

- LLE data, solvent extraction, ternary mixtures, Aromatic hydroca