الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Département de Génie de Procédés et Environnement

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Génie des Procédés
Option : Pollution Chimique et Gestion Environnementale

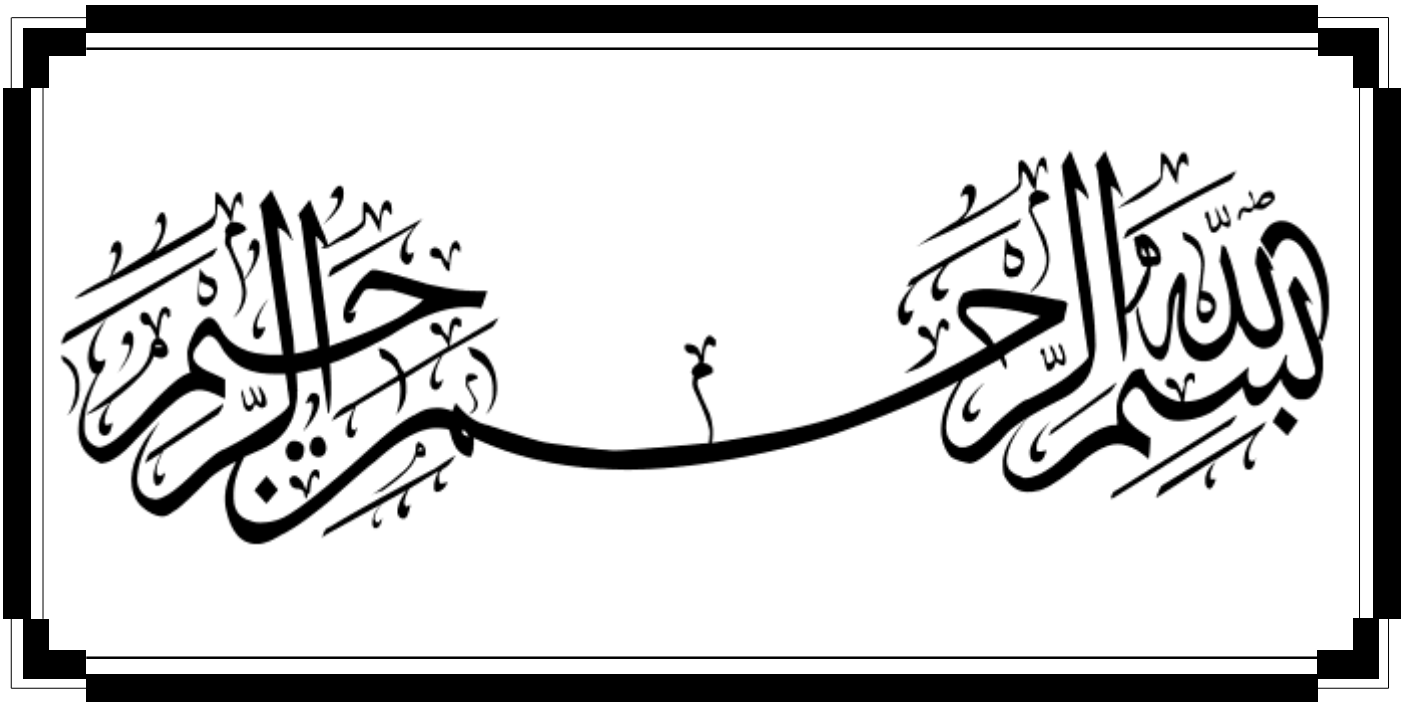
Thème

Estimation des propriétés des corps purs pour l'application aux mélanges

Présentée par :
CHARATI BAHIA

Proposé et dirigé :
Dr. A. Abdallah El Hadj

2013-2014


بسم الله الرحمن الرحيم

Remerciements

*Mes remerciements vont tout premièrement à **ALLAH** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer mon travail de recherche.*

*Je souhaite tout d'abord remercier mon encadreur Monsieur **A. ABDALLAH ALHADJ** Maitre de Conférences (B) à l'université de Saad Dahleb de Blida (USDB 1), pour avoir accepté de diriger ce mémoire et de sa patiente durant la période de l'encadrement.*

*Je voudrais aussi remercier tous les membres de jury, Dr.**Cherifi.H**, Maitre de Conférences (B) à l'université de Médéa et Monsieur **Laidi Maamar,** Maitre de Conférences (B) à l'université de Saad Dahleb de Blida (USDB 1), **Chahba mouna** enseignante à l'université de Médéa avec ma profonde gratitude de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepté de le juger.*

Je remercie mon mari et ma famille pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ce qui m'ont soutenu et m'ont aidé tout le long de cette étude et toutes les personnes qui ont contribué de proche ou de loin à la réalisation de ce travail.

CHARATI BAHIA



Dédicace

Dieu merci, pour cette occasion qui

m'a été offerte pour m'adresse à

Tous ceux que j'aime

Je dédie ce mémoire

Amon pére lui je tant adoré .

Ama mére qui a tout soufferte.

A mon mari Abou abdellah et la tout famille Laidi.

Ama chrére fille Hind.

A mes cher frères Abd el Kader, Lakhdar, Abdesselam et Oussama.

A mes chère sœurs ;Nadjai , Nacira , Hadjira ,Fatima, Yamna, Faiza, Oumaima, Amina, et Aicha.

A toutes les familles Cherati et Khalfouni.

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Et mes amies Lakehal Mahmoud Hadjira, Djalakh Chrifa et Ghernaouti Touba.

Bahia

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE ……...……1

CHAPITRE I : LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

I.1. Introduction **…….3**

I.2. Définition**….....3**

I.3. Les propriété physico-chimique **…….4**

I.3.1.Masse volumique**…….5**

I. 3.2. Viscosité**…….5**

I.3.3. Diffusivité**……6**

I.3.4. Pouvoir solvant**……6**

I.3.4.1. Influence de la pression et de la température**……..…….6**

I.3.4.2. Influence de l'ajout d'un cosolvant**…….....8**

I.4. Le CO_2 supercritique**…….....9**

I.5. Utilisation des fluides supercritiques**……...10**

I.6. Les revues critiques de la littérature **……...…10**

1.6.1. Historique**……....10**

I.7. Conclusion**……...…13**

CHAPITRE II: MODELES D'ESTIMATION DES EQUILIBRES DE PHASES

II. 1. Introduction**……..14**

II.2. Les corps purs**…….……..14**

II.3.Mélanges binaires **…….....15**

II.4. Modélisation des équilibres de phases : les équations d'état**……..……...…17**

II.5. Conclusion**……..……..24**

CHAPITRE III : ESTIMATION DES PROPRIETES CRITIQUES DES CORPS PURS

III.1. Introduction**……..……25**

III.2. Choix du modèle**……..……25**

III.3. La solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques**……25**

III.4. Méthodologie de calcul**……..……25**

III.4.1. Equation d'état de Peng Robinson**…….....32**

III.4.2. Equation d'état de Soave-Redlich et Kwong (SRK) **……..……36**

III. 4.3. Tnterpritation de calcul **…….……36**

III.5.Résulta et discussion **……...……38**

III.6. Conclusion**……...……43**

CONCLUSION GENERALE…….....44

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1. Diagramme de phases d'un corps pur……3

Figure I.2. Evolution des propriétés physicochimiques des différents états de la matière…….…….4

Figure I.3 : Isothermes masse volumique-pression pour le CO2……...5

Figure I.4. Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé solubilisé dans un fluide supercritique……..7

Figure 1.5. Région de croisement de deux solutés dissous dans un FSC……8

CHAPITRE II

Figure II.1. Diagramme de phases d'un corps pur (Fages *et al*. 2005)……..…14

Figure.II.2. Classification des diagrammes de phases de VaKonynenburg……15

Figure II.3. Classification des équations d'états……18

CHAPITRE III

Figure. **III.1.** Organigramme établi pour le calcul de la solubilité par les équations d'état……..……..27

Figure III.2. Organigramme établi pour le calcul de coefficient de fugacité du soluté dans phase supercritique par les équations d'état cubiques……...28

Figure III.3. Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle (SRK +VDW1) pour Nabumétone……29

Figure III.4: Organigramme de calcul de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide…….……32

Figure III.5: Organigramme de calcul de la température de bulle par les EdE. De supercritique par EdE. ……..34

Figure III.6: Organigramme de calcul de la pression de bulle par les EdE……34

Figure III.7: Organigramme de calcul de la température de rosée par les EdE…..35

Figure III.8: Organigramme de calcul de la pression de rosée par les EdE……35

Figure III.9 Comparaison en termes **(**AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale (acide picrique)……38

Figure III.10.Comparaison en termes (AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale (m-nitrophenole)……..39

Figure III.11. Comparaison en termes (AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale (p-nitrophenole)…..39

Figure III.12.Comparaison en termes (AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale (2,5 dinitrophnole)…….40

Figure III.13. Comparaison en termes (AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale (2,4 dinitrophnole)……40

Figure III.14 Comparaison en termes **(**AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état SRK par rapport à la solubilité expérimentale (acide picrique)…… 41

Figure III.15. Comparaison en termes **(**AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état SRK par rapport à la solubilité expérimentale (m-nitrophenole)……42

Figure III.16. Comparaison en termes **(**AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état SRK par rapport à la solubilité expérimentale (P-nitrophenole)……42

LISTE DES TABLEAUS

CHAPITRE II

Tableau II.1. Expression du terme d'attraction selon l'équation……....19

Tableau II.2. Expression des termes *a* et *b* des principales équations cubiques……21

CHAPITRE III

Tableau III.1.: Régression linéaire en termes d'équations pour les trois composés...30

Tableau III.2 propriétés des corps purs utilisées dans ce travail……37

Tableau III.3 : résultats de corrélation de la solubilité avec PR……..38

Tableau III.4 : résultats de corrélation de la solubilité avec SRK……..41

ABREVIATION

AARD	Average Absolute Relative Deviation
AINS	Anti-Inflammatoire Non Stéroidienne
CPA	Cubic Plus Association
EFSC	Extraction par Fluide Super Critique
PACT	Perturbed Association Chain Theory
PC	Point Critique
PHCT	Perturbed Hard Chain Theory
PR	Peng-Robinson
PTV	Patel –Teja-Valderrama
SAFT	Statistical Associated Fluid Théory
SRK	Soave- Redlich- Kwong
PC-SAFT	Perturbed Chain Statistical Associated Fluid Théory
SC	Super-Critique
VDW	Ven-Der-Waals avec un paramètre d' interaction binaire

NOMENCLATURE

a paramètre d'énergie de l'équation d'état

b paramètre de volume de l'équation d'état

p pression critique

R coefficient de corrélation

S solubilité

T température réduite

W facteur acentrique

α, β paremétre du modèle d'adachi et lu

α (T r) fonction dans terme attractif d'une équation d'état

خلاصة :

الهندسية الكيميائية في التوازنات الحرارية هي ظاهرة مهمة جدا في المواد الكيميائية والبترولية والصناعات الصيدلانية.

الهدف من هذا العمل هو تقدير معايير المواد النقية لتطبيق نظرية العلاقات العامة.

ويستند الحوسبة على التطوير الارتباط الخطي وكومباريسون، مقارنة مع القيم التجريبية من حيث متوسط الخطأ النسبي المطلق .((%) AARD٪)). تظهر هذه المقارنة فعالية الطريقة المقترحة التي يعطي نتائج جيدة مع ارتباط الانحراف لا تتجاوز 2.2٪.

كلمات البحث:

النمذجة، الارتباط، معايير الجسم النقي ،PR et SRK . التوازنات الحرارية

Résumé :

En génie chimiques les équilibres thermodynamiques sont des phénomènes très répandues dans les industries chimiques, pétrolières et pharmaceutiques

L'objectif de ce travail est l'estimation des paramètres des corps purs pour l'application de l'équation d'état basée sur la théorie associative PR et SRK

Le calcul est basé sur le développement d'une corrélation linéaire et la comparaison par rapport aux valeurs expérimentales est effectuée en termes d'erreur relative absolue moyenne (AARD (%)). Cette comparaison montre l'efficacité de la méthode proposée avec une erreur globale qui n'a pas dépassé 2.2 %.

Mots clés : Modélisation, Corrélation, paramètres des corps purs, PR et SRK, Equilibre des phases.

Abstract :

In chemical engeneering thermodynamic equilibrium are very interested phenomenon in chemical, petrolium and pharmaceutical industries.

The main subject of this work is the estimationof pur-component parameters for the application of statistical associating fluid theory PR et SRK

The computing is based on the developement of linear correlation and the comparaison is carried out in trems of average absolute relative deviation (AARD (%)). This comparaison shows that the proposed method gives a good correlation results with deviation do not exceed 2.2 %.

Keywords: Modelisation, Correlation, pur-component parameters, PR et SRK

, Phase equilibrium.

INTRODUCTIONGENERALE

Introduction générale :

Un grand nombre de procédés industriels nécessitent des hautes pressions dans certaines de leurs étapes, particulièrement celles faisant intervenir des techniques séparatives telles que la distillation, l'absorption, l'évaporation, etc., et ce essentiellement pour des raisons dépendant de la nature des systèmes chimiques impliqués et des conditions opératoires de température et de pression requises, et aussi pour des facteurs économiques. A titre d'exemple, l'équilibre de phases à haute pression est d'un grand intérêt en exploration géologique, lors du forage des puits de pétrole et gaz naturel, d'où l'idée déjà de l'importance de ce type de procédés.

Cependant le terme 'haute pression' est relatif et dépend du domaine d'application où, par exemple, dans certains procédés une pression correspondant à 1 mm de mercure peut être considérée comme haute pression, alors que pour d'autres tels que ceux concernant l'état solide, une pression de quelques centaines de bars peut être considérée comme modérée. Généralement, pour les fluides pures, les pressions critiques varient de 2.3 bars pour l'hélium à 1500 bars pour le mercure et pour certains procédés industriels, il est requis d'opérer à 50000 bars, tel que par exemple la synthèse du Diamond, ou encore à 106 bars tel que dans les techniques très sophistiquées pour la production des tubes pour les réacteurs chimiques. A un degré plus modéré des pressions entre 100 et 1000 bars prévalent dans certains procédés comme la chromatographie phase liquide (HPLC), des procédés d'hydrogénation, des procédés de synthèse de l'ammoniac, méthanol, acide acétique, etc.

Une des conséquences de la haute pression est que le procédé met généralement en jeu des fluides supercritiques qui ont montré de grandes possibilités d'application tels que l'extraction supercritique.

Le présent travail est surtout concerné par l'aspect thermodynamique où bien que l'importance des équilibres de phases à haute pression a été longtemps reconnue.

L'utilisation et l'application de la thermodynamique pour leur compréhension qualitative et quantitative, n'est pas une tâche aisée. Cependant avec l'évolution des moyens de calculs numériques, de grands pas ont été réalisés avec le développement de modèles thermodynamiques assez fiables permettant la résolution d'un grand

nombre de problèmes d'une manière réaliste. Par conséquent, cette étude consiste en l'application des équations d'états PR et SRK.

Par conséquent après cette introduction générale qui donne déjà une idée sur l'importance du thème abordé avec une brève citation de quelques exemples réels, ainsi que l'objectif visé, le manuscrit présente le premier chapitre qui donne une description des fluides supercritiques et les revus critiques.

Le deuxième chapitre est consacré à une description détaillée de la modélisation des équilibres de phases liquide-vapeur, liquide-liquide et liquide-solide, à des équations d'état cubiques et des règles de mélange les plus utilisées. L'importance du choix de la combinaison équation d'état-Règle de mélanges est montrée dans ce chapitre

Le troisième chapitre est dédié à l'application du modèle thermodynamique avec l'équation d'état PR et SRK.

Enfin, une conclusion générale récapitule les résultats les plus importants issus de cette étude et des perspectives.

CHAPITRE I

LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

I.1. Introduction :

La technologie des fluides supercritiques suscite depuis longtemps l'intérêt de chercheur au fait de la variété de leur utilisation où on trouve des applications dans le domaine pharmaceutique, chimique, agro-alimentaires, biologique…etc. Ces avantages marquants par rapport aux procédés classiques ont été prouvés dans plusieurs travaux qui ont été publiés chaque année.

Dans ce chapitre, nous définirons les fluides supercritiques (FSC) et nous nous intéresserons à leurs propriétés et leurs principales utilisations .

I.2 Définition

Comme le montre le diagramme de phase (Figure I.1.), tout corps pur possède un couple de température et de pression (T_c ; P_c) où la phase liquide et gazeuse ont la même densité, définissant ainsi un point particulier du diagramme, appelé le point critique. Au-delà de ce point, se situe le domaine supercritique de ce composé.

Une définition courante d'un fluide supercritique (FSC) est celle d'un fluide porté à une pression et une température au-delà de son point critique. Les coordonnées critiques des corps purs s'élèvent d'une manière générale avec l'augmentation de la taille des molécules [1].

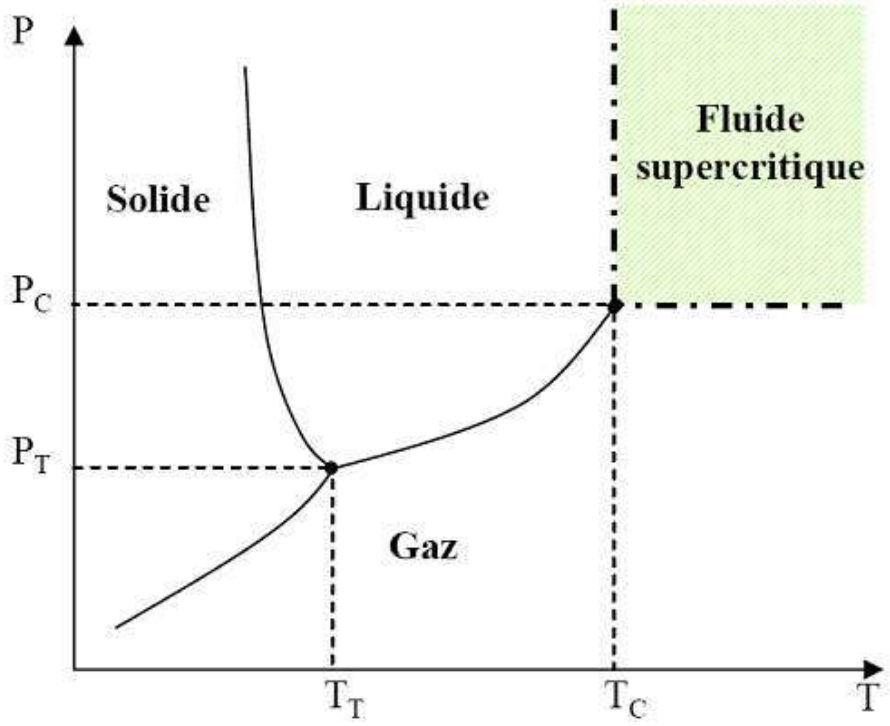


Figure I.1. Diagramme de phases d'un corps pur [50]

Enfin, les fluides supercritiques présentent une particularité du point de vue de l'importante variabilité de leurs propriétés autour du point critique comme la masse volumique, la densité, la solubilité, la viscosité et le facteur de compressibilité, qui sont très sensibles aux variations de pression et de température [1].

I.3. Les propriété physico-chimique :

Les fluides supercritiques sont à la fois denses et compressibles puisqu'ils présentent des propriétés thermophysiques intermédiaires entre celles des liquides et celle des gaz. Ainsi, ils ont une densité voisine de celle d'un liquide leur conférant ainsi un bon pouvoir solvant et en termes de transfert de matière, ils possèdent des caractéristiques proches de celles des gaz telles que la viscosité [2].

En effet, l'état des molécules au voisinage du point critique est caractérisé par une concurrence entre un système ordonné lorsque les forces intermoléculaires sont prépondérantes (comme à l'état liquide) et un système dispersé lorsque l'énergie cinétique d'agitation des molécules est prédominante (comme à l'état gazeux) [1].

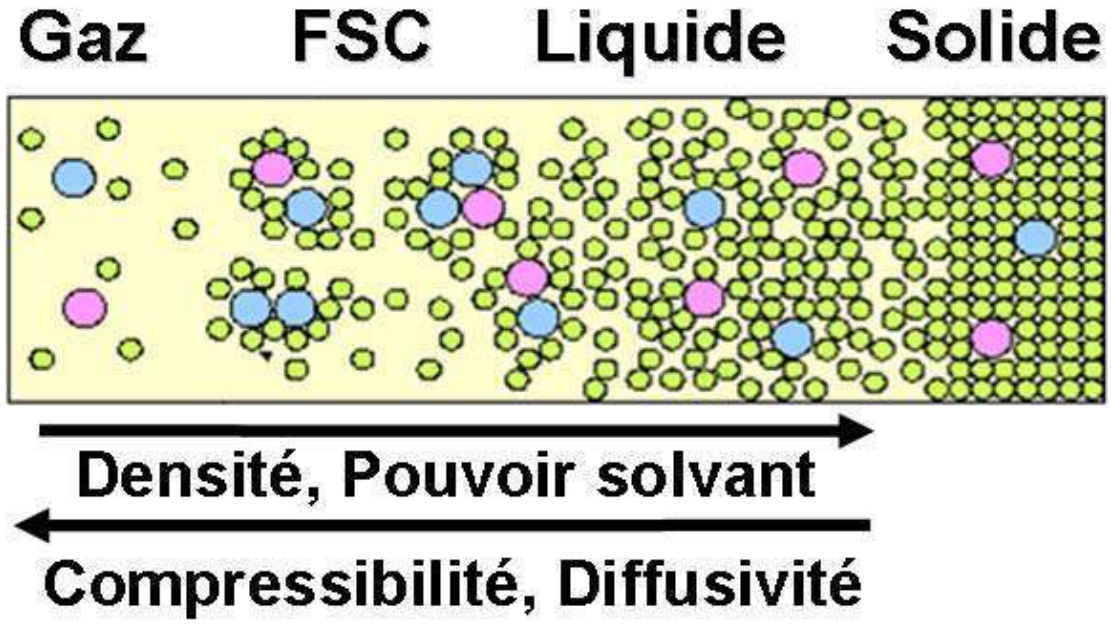


Figure I.2. Evolution des propriétés physicochimiques des différents états de la matière [51]

I.3.1.Masse volumique

Les fluides supercritiques ont une densité se rapprochant de celle des liquides, qui varie très sensiblement autour du point critique (et pour P > PC) pour de faibles variations de la pression et de la température on les qualifie ainsi de fluides « à géométrie variable ». En outre, les valeurs élevées de masses volumiques leur confèrent un bon pouvoir solvant [2].

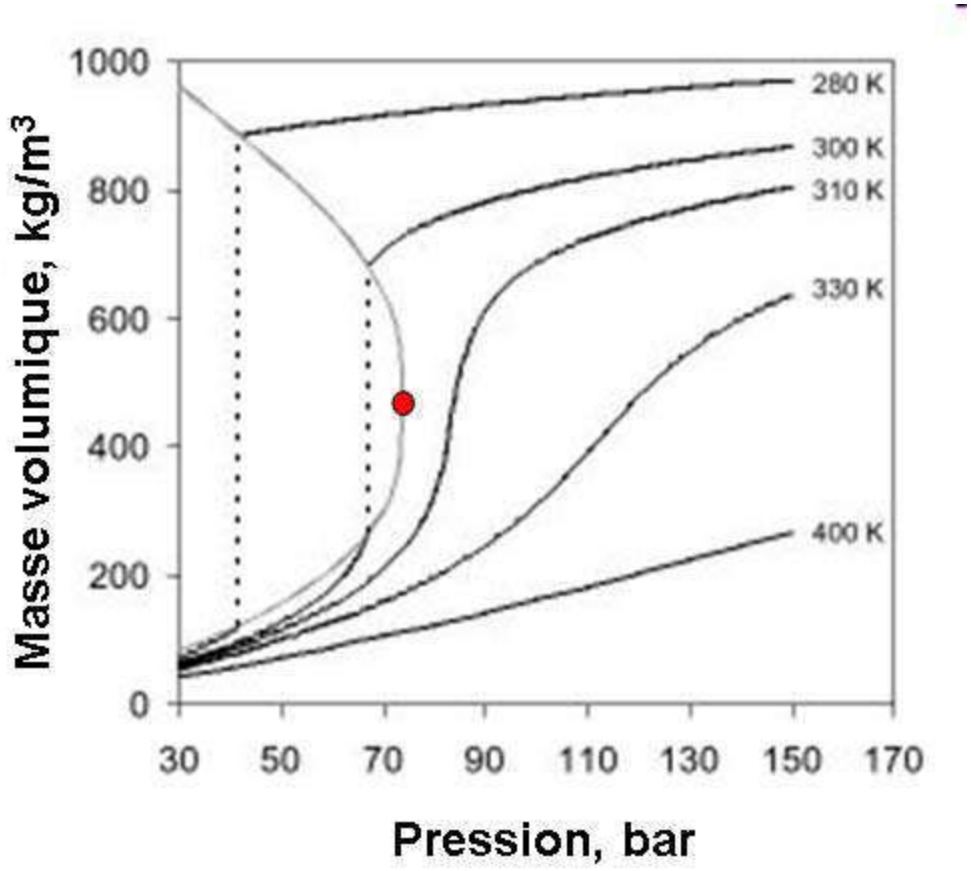


Figure I.3 : Isothermes masse volumique-pression pour le CO_2 [52]

I. 3.2. Viscosité

La viscosité des fluides supercritiques est légèrement supérieure à celle des gaz mais plus faible que celle des liquides .Ainsi une faible valeur de viscosité favorise le transfert de matière par une meilleure pénétration dans le milieu et permet de diminuer l'apport énergétique nécessaire pour déplacer le fluide. Par ailleurs, on observe d'importantes variations de viscosité au voisinage du point critique et pour $P > P_c$ [2].

I.3.3. Diffusivité

Le transfert de matière dépend également d'une autre propriété : la diffusivité. Elle augmente avec la température mais diminue pour une élévation de pression, entraînant ainsi une augmentation de la densité qui limite le transfert de matière. Par ailleurs, en raison de leur faible viscosité et de leur diffusivité plus élevée que celles les liquides, les fluides supercritiques présentent un bon intérêt pour des applications telles que l'extraction, le traitement des solides (imprégnation et micronisation), les synthèses organiques et la chromatographie [2].

I.3.4.Pouvoir solvant

En raison d'une densité élevée, les fluides supercritiques favorisent la solubilisation d'une solution de par les interactions solvant-soluté dues à la proximité des molécules.

Ainsi, en influant sur les conditions de pression et de température, on parvient à adapter le pouvoir solvant des fluides supercritiques en fonction de l'opération envisagée. De plus, le pouvoir solvant dépend également de la nature chimique du soluté, caractérisée par la polarité, l'acidité, la volatilité et d'autres propriétés physico-chimiques [2].

Dans le cas par exemple du CO_2, en ajoutant un cosolvant polaire (acétone, méthanol, éthanol…), on parvient à modifier le pouvoir solvant du fluide supercritique et à améliorer la solubilité d'un soluté polaire (liquide ou solide) en phase supercritique. Cette technique est donc moins « propre » du fait que certains fluides supercritiques comme le CO_2 perdent partiellement leur non-toxicité mais il s'avère que certains de ces Co-solvants comme l'éthanol présentent une toxicité réduite [4].

.

I.3.4.1.Influence de la pression et de la température

Les variations de la pression et la température modifient fortement la solubilité d'un soluté dans la région de la pression critique (Figure I.4.). En effet, la solubilité décroît avec la pression puis augmente rapidement dans cette région. Puis, on constate que dans une gamme de pression entre P_L et P_U, la solubilité diminue avec la température mais augmente avec la température en dehors de cette gamme [2].

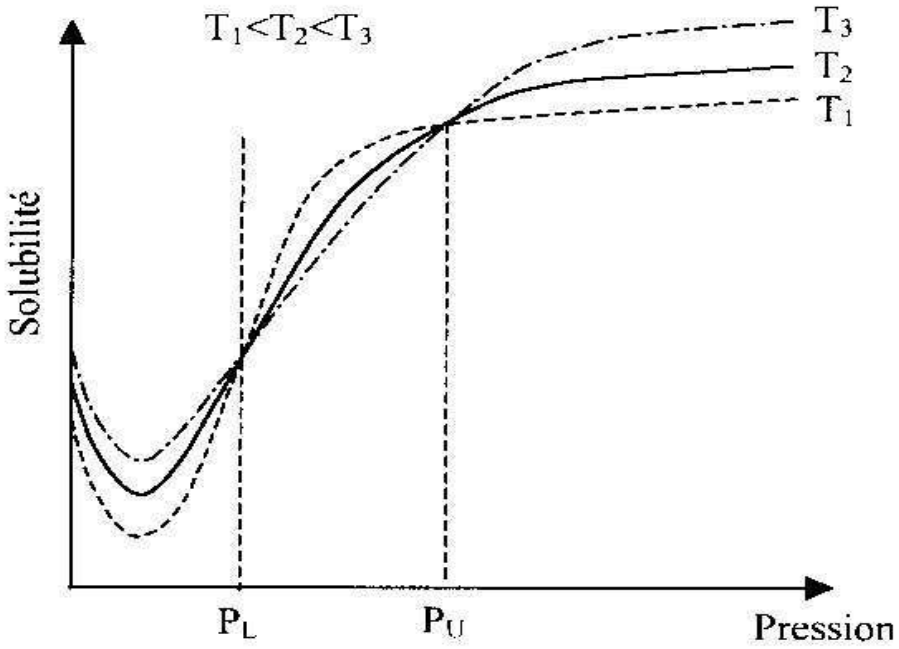


Figure I.4. Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé solubilisé dans un fluide supercritique [53]

Ainsi, P_L et P_U correspondent aux pressions de croisement des isothermes de solubilité. Cette inversion est due à la compétition entre deux effets. D'une part, l'augmentation de la température provoquant une augmentation de la pression de vaporisation du soluté, améliorant ainsi sa solubilité dans le milieu. D'autre part, une diminution de la masse volumique du fluide supercritique provoquant une dégradation du pouvoir solvant, engendrant ainsi une baisse de la solubilité dans le milieu. Dans le cas d'un mélange de deux solutés, il est intéressant de connaître la gamme des pressions de croisement des constituants afin de pouvoir les séparer en un seul étage si leur gamme est suffisamment large. Ainsi, on définit une région de croisement bornée par les deux pressions hautes de croisement des constituants (P_{U1} et P_{U2}). Dès lors, une augmentation de la température isobare dans la région de croisement va favoriser la solubilisation du soluté 1 tandis que celle du soluté 2 diminue (FigureI.5.) [4].

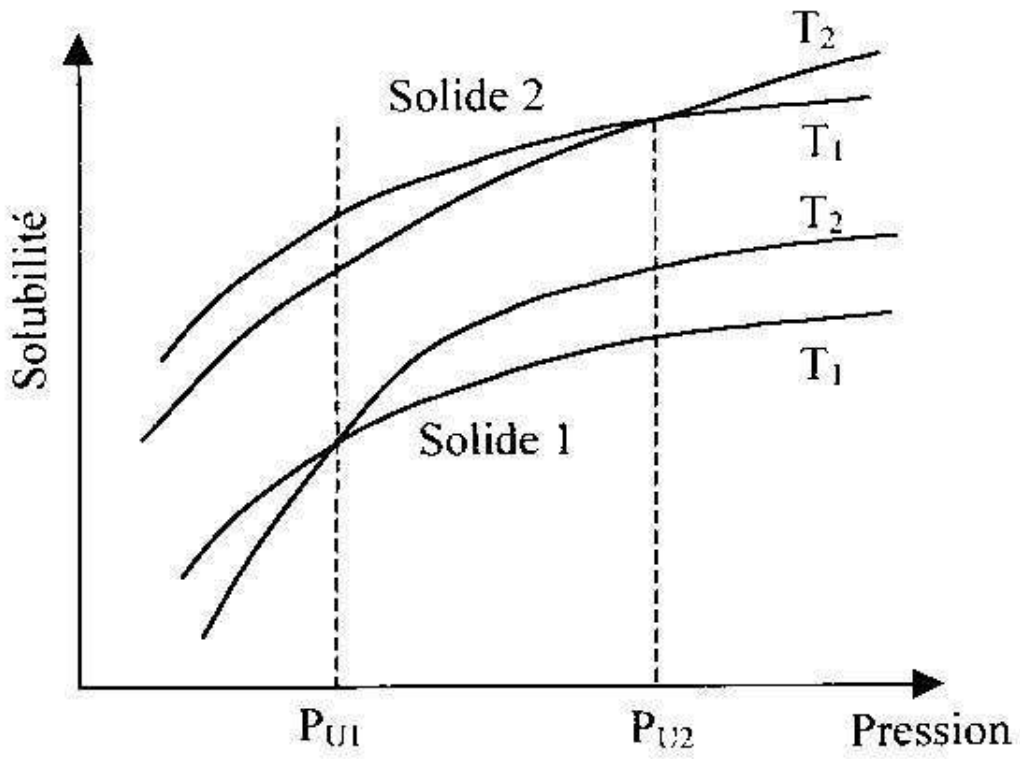


Figure I.5. Région de croisement de deux solutés dissous dans un FSC [54]

I.3.4.2 Influence de l'ajout d'un cosolvant

Un cosolvant, également appelé entraîneur ou modifieur, est un composé organique de volatilité intermédiaire entre le soluté et le fluide supercritique et dont sa concentration molaire dans le milieu n'excède pas 15% (Richon, 1995).

Il sert à modifier le comportement thermodynamique et à améliorer la solubilité et la sélectivité des composés. L'ajout d'un cosolvant influe sur la solubilité du soluté mais également sur la variation de la masse volumique du fluide supercritique (Foster *et al.*, 1991; Guan *et al.*, 1998). L'augmentation de la solubilité d'un soluté permet d'opérer dans des conditions de pression et température plus modérées, ce qui est avantageux d'un point de vue énergétique[15].

D'autre part, l'ajout de cosolvant permet de générer des interactions telles que les liaisons hydrogènes ou électrostatiques avec le soluté, donnant naissance ainsi à des amas de molécules de solvant et de soluté. Il s'avère généralement que les cosolvants apolaires ont indistinctement une affinité avec les solutés polaires et apolaires, contrairement aux cosolvants polaires qui ont principalement une affinité avec les solutés polaires et relativement peu avec les solutés apolaires. En outre, il se peut que

le cosolvant ait une affinité particulière avec le fluide supercritique, qui se caractérise également par la formation d'amas de molécules avec ce dernier [5].

I.4. Le CO_2 supercritique

Le dioxyde de carbone est le fluide supercritique le plus couramment utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle laboratoire. Son utilisation dans les procédés supercritiques est intéressante pour diverses raisons :

- Propriétés thermodynamiques : les coordonnées critiques sont facilement accessibles (Tc= 304,2 K ; Pc=7,38 MPa). Par ailleurs, le CO_2 est à l'état gazeux dans les conditions ambiantes de pression et de température, permettant ainsi d'être récupéré et recyclé en fin de procédé [2].
- Hygiène et Sécurité : Le CO_2 est non toxique et non cancérigène. D'autre part, il est non explosif, non inflammable et inodore. La valeur limite d'exposition (VLE) est de 3 % sur une durée de 15 minutes. Au-delà de cette valeur, l'exposition au gaz peut provoquer des troubles visuels, des tremblements, des sueurs (VLE=10 %), la perte de connaissance (VLE=15 %), des détresses respiratoires et cardiaques pouvant entraîner la mort (VLE=25 %).
- Economique : Le CO_2 est un sous produit de la synthèse de l'ammoniac. Ce gaz étant produit en très grande quantité, il est ainsi peu onéreux : 0.15 €/kg pour une utilisation à l'échelle industrielle et 1 €/kg pour utilisation à l'échelle laboratoire [7].

Le CO_2 supercritique est apolaire, permettant ainsi de solubiliser des composés apolaires ou peu polaires et pouvant jouer le rôle de solvant, d'anti-solvant et même de soluté. Par ailleurs, voici quelques règles concernant la solubilité dans le CO_2 supercritique [Nunes da Ponte, 2003]:

- la solubilité des molécules dans le CO_2 supercritique est généralement basse,
- la solubilité dans le CO_2 supercritique diminue lorsque la masse molaire du composé augmente,
- les chaînes carbonées aliphatiques sont plus solubles que les composés aromatiques,
- les doubles liaisons d'une molécule augmentent la solubilité dans le CO_2 supercritique,
- les hydrocarbures comportant plusieurs ramifications, sont plus solubles que les chaînes linéaires,

- les groupements fonctionnels polaires diminuent la solubilité comme par exemple un groupement –COOH qui affectera plus la solubilité d'un composé dans le CO_2 supercritique qu'un groupement –OH,
- les composés fluorés sont très solubles dans le CO_2 supercritique, tout comme les groupements fluorés qui favorisent leur solubilité,
- les polymères ayant une faible cohésion intermoléculaire, comme par exemple les silicones, sont très solubles dans le CO_2 supercritique [4].

Enfin, la tension de surface du CO_2 est plus faible que celle des solvants organiques usuels, en revanche la diffusivité des solutés en milieu supercritique y est très favorisée de par la faible viscosité du CO_2. Ainsi, le CO_2 possède une forte capacité à circuler dans les milieux poreux [6].

I.5.Utilisation des fluides supercritiques

Dans les trente dernières années les fluides supercritiques ont été utilisés en tant que solvants dans divers procédés : la micronisation à haute pression, la chromatographie [8].
et pour des réactions chimiques et biochimiques [9] Cependant, leur application la plus répandue et la plus développée à l'échelle industrielle concerne les procédés d'extraction [10].

I.6.Les revues critiques de la littérature

1.6.1 Historique

La notion de « point critique » est apparue au XIX^{ème} siècle. En 1822, le physicien Cagnard de La Tour (1777-1859) (Cagnard de La Tour, 1822) découvre l'existence du point critique d'un corps pur en réalisant une expérience consistant à placer une bille métallique dans une enceinte fermée remplie d'alcool. Il observa qu'à partir d'une certaine température correspondant à la disparition de l'interface liquide-gaz, cette bille pouvait se déplacer presque sans résistance. Thomas Andrews (1813-1885) confirme l'existence de cette température critique lorsqu'il réalisa des expériences sur les transformations du CO_2 entre 1861 et 1869 (Andrews, 1870). Mendeleïev (1834-1907) appela cette température :

« température d'ébullition absolue ». Il mena une expérience consistant à placer et chauffer des liquides dans des tubes capillaires. Il observa qu'au-delà d'une certaine température, les liquides ne montaient plus dans les tubes et que les ménisques caractérisant l'interface liquide-gaz disparaissaient. Il conclut ainsi qu'à cette température, la phase liquide et la phase gaz avaient les mêmes propriétés. Les premiers travaux réalisés sur des mélanges binaires furent menés par Kuenen et Robson (1899). Ils étudièrent l'évolution des équilibres de phases de mélanges binaires constitués d'un composé dit « lourd » tel qu'un alcool (éthanol, propanol et butan-1-ol) et d'un composé dit « léger » tel qu'un hydrocarbure (éthane). Ils ont ainsi constaté que la phase dense du mélange disparaissait sous l'effet de l'augmentation de la pression dans une gamme restreinte de température au-dessus de la température critique de l'éthane. Par ailleurs, ils ont constaté que cette phase dense réapparaissait par diminution de la pression, découvrant ainsi le phénomène de « condensation rétrograde » [12].

Tableau I-2 : 'Enumération 'chronologique 'des 'découvertes 'et 'innovations 'dans 'le 'domaine 'des fluides supercritiques, de leurs applications industrielles ou chromatographiques [11]

Année Découvertes et avancées technologiques

1822 : Découverte de l'état supercritique.

1879 : Mise en évidence du pouvoir solvant accru du fluide supercritique .

1931 : 1^{ier} dépôt de brevet sur un procédé d'extraction par fluide supercritique.

1956 : Procédé ROSE : premier procédé industriel d'extraction par fluide supercritique.

1958 : Suggestion de l'emploi des FS comme phase mobile en chromatographie.

1962 : Mise en œuvre des FS comme éluant chromatographique (colonnes remplies).

1967 : Utilisation d'un détecteur UV.

1969 : Utilisation de modificateurs polaires en CPS.

1970 :Utilisation de gradient de pression en CPS.

1972 : Procédé industriel de décaféinisation des grains de café par EFS.

1981 : Premières séparations rapides sur colonnes capillaires par CPS.

Detection fluorometrique

Utilisation d'un gradient de composition de phase mobile

1982 : Présentation d'une instrumentation de CPS par Hewlett-Packard à la Conférence de

Pittsburgh.

1985 : CPS multidimensionnelle

Couplage en ligne CPS-EFS

Application aux séparations chirales

Création de la société Separex (54) (développement de processus et d'équipements pour les « nouvelles » applications des FS pour la pharmacie).

1986 : Présentation d'une instrumentation pour la CPS capillaire par Hewlett-Packard à la Conférence de Pittsburgh.

1989 : lancement par l'AAPE d'un programme de développement des méthodes d'EFS en vue de diminuer de 95% la consommation de solvants chlorés.

1989 : Procédé RESS (synthèse de poudre micronisée en milieu FS).

1995 : Création de la société Novasep (54) (sous-traitance en CPL et CPS préparatrices).

1995 : Mise en œuvre du lit mobile simulé en phase fluide supercritique (novasep).

1997 : Création de la société Hitex (56) (EFS au CO destinées à la cosmétique et pharmacie).

2001 : Première séparation d'énantiomères sur lit mobile simulé en phase FS.

I.7. Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de montrer l'intérêt de l'utilisation des fluides supercritiques comme technologie alternative aux techniques conventionnelles aux différents procédés de séparations et de préparations à base de lipides. Ce qu'on peut conclure aussi que les fluides supercritiques représentent un avantage par rapport aux solvants organiques utilisés à cause de pouvoir de solvatation important.

CHAPITRE II

MODELES D'ESTIMATION DES EQUILIBRES DE PHASES

II.1. Introduction

Les équilibres de phases sont des phénomènes très répondues dans les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques et chimiques. Ils interviennent plus particulièrement dans les procédés de séparation qui représentent plus de 60 % de l'ensemble des procédés industriels. La compréhension et l'étude de ces phénomènes ainsi que les paramètres qui influencent leur comportement, sont primordiale pour le développement et l'efficacité des procédés mis en œuvre. Ce chapitre donne quelques notions sur les équilibres de phases et les corps purs ainsi que les modèles disponibles dans la littérature pour l'estimation et la prédiction paramètres thermodynamiques des phénomènes mentionnés.

II.2. Les corps purs

Le diagramme de phase d'un corps pur est présenté sur la Figure II.1. par deux projections à deux dimensions (P−T et P−V) et une projection à trois dimensions (P−V−T). Les trois états de la matière (Solide, Liquide et Gaz) sont représentés et coexistent au point triple ayant pour coordonnées P_T et T_T. La courbe d'équilibre L-V, dite courbe de vapeur saturante, commence
au point triple et se termine au point critique [2].

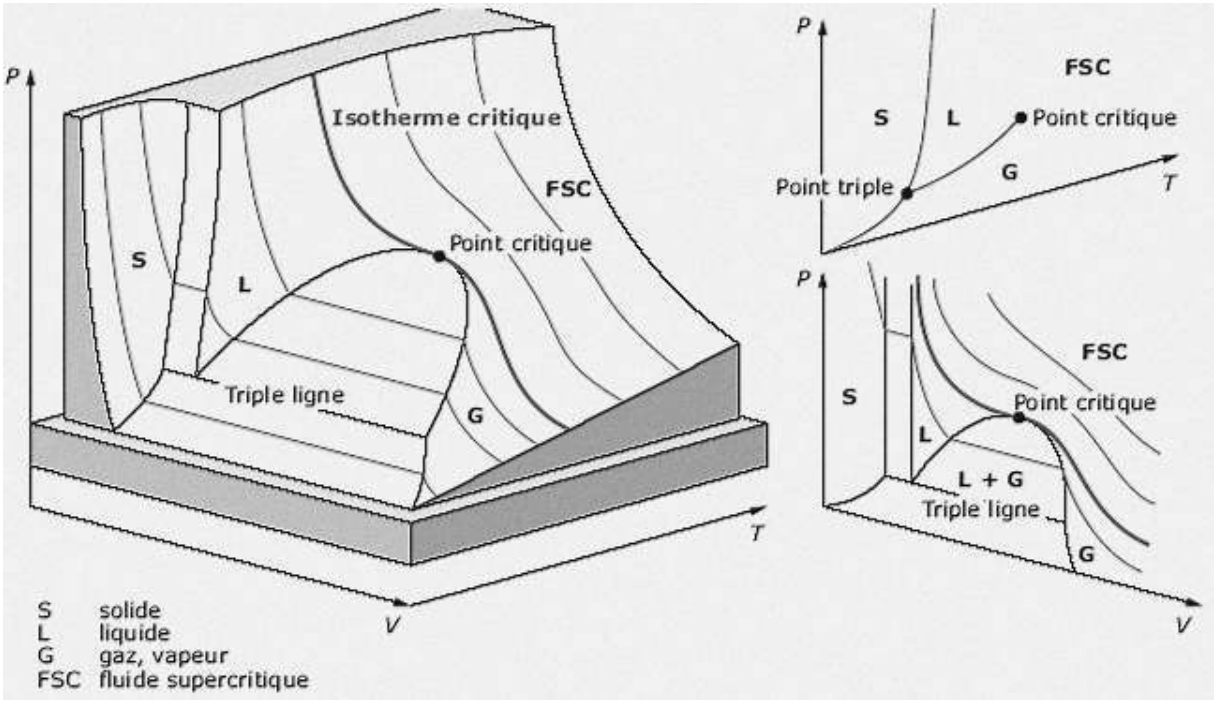


Figure II.1. Diagramme de phases d'un corps pur [55]

La courbe d'équilibre S-L, dite courbe de fusion, commence au point triple et croit fortement sous l'effet de l'augmentation de la température. Le corps pur peut exister à l'état solide sous différentes variétés allotropiques (formes cristallines) : il peut exister ainsi plusieurs points triples [13].

II.3.Mélanges binaires

Ce paragraphe sera uniquement consacré aux équilibres de phases fluides de mélanges binaires. On distingue deux types d'équilibre pour les phases fluides : les équilibres Liquide-Vapeur (L-V) et Liquide-Liquide (L-L). D'une manière générale, ces équilibres sontreprésentés par des diagrammes plans : T-x, P-x ou P-T où x est la fraction molaire. En 1980, Van Konynenburg (Van Konynenburg et Scott, 1980) proposa une classification de diagrammes de phases sous haute pression en six classes différentes (Figure II.2).

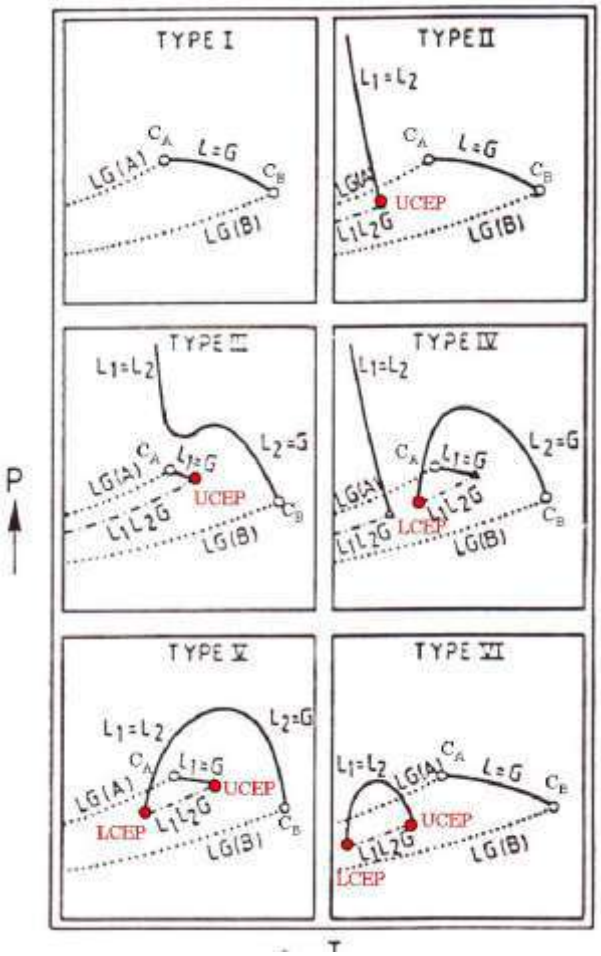


Figure. II.2. Classification des diagrammes de phases de Van Konynenburg [56]

Cette classification permet de prédire qualitativement le comportement des phases à partir de l'équation d'état de Van der Waals. Par ailleurs, l'observation de ces équilibres de phases a été réalisée afin de confirmer ces prédictions [14].

- **Comportement de type I**

Les équilibres L-V des composés A et B se terminent aux points critiques des deux corps purs (C_A et C_B).

A est le composé le plus volatil. Les points C_A et C_B sont reliés par une ligne continue L=G, appelée « lieu des point critiques » qui limite le domaine diphasique. En dehors du domaine délimité par les courbes d'équilibres L-V et le lieu des points critiques, le système est monophasique. Ce type de diagramme est caractéristique du comportement des phases d'un mélange binaire dont les constituants ont des propriétés chimiques et critiques similaires [15].

- **Comportement de type II**

Ce type de comportement est similaire à celui de type I, excepté la présence d'une immiscibilité L-L à basse température : les composés A et B liquides et ne sont pas miscibles en toute proportions. Les attractions intramoléculaires sont prépondérantes par rapport aux attractions intermoléculaires, engendrant ainsi la séparation de phase. L'intersection entre la courbe L_1=L_2 et la courbe d'équilibre triphasique L_1-L_2-V forme un point critique terminal supérieur (UCEP) [16].

.

- **Comportement de type III**

Ce type de comportement est caractéristique pour des mélanges binaires ayant une importante zone d'immiscibilité L-L à basse température. La courbe L_1=L_2 se déplace vers les températures élevées et interfère avec la courbe critique L_2=G. Cette courbe critique débute ainsi du point critique du constituant B (le moins volatil) et s'étend vers les hautes pressions : la nature de cet équilibre passe progressivement d'un équilibre L-V à L-L. La deuxième courbe critique débute du point critique C_A et s'étend vers l'UCEP à l'intersection avec la courbe d'équilibre L_1-L_2-V [17].

Comportement de type IV

Ce type de comportement similaire au type II à basse température de par la présence d'une immiscibilité L-L. L'intersection de la courbe d'équilibre triphasique L_1-L_2-V avec la courbe d'immiscibilité forme ainsi un premier point critique UCEP. La courbe critique débutant en C_B, s'achève au point critique terminal inférieur (LCEP) à l'intersection avec la courbe d'équilibre L_1-L_2-V. La deuxième courbe critique débute du point critique C_A et s'étend vers l'UCEP à l'intersection avec la courbe d'équilibre L_1-L_2-V [17].

Comportement de type V

Ce type de comportement est similaire au type IV, excepté qu'il n'existe pas d'immiscibilité à basse température. Ainsi, les deux phases liquides coexistent seulement entre les points critiques LCEP et UCEP situés sur la courbe d'équilibre L_1-L_2-V [16].

Comportement de type VI

Les diagrammes binaires de ce type possèdent deux courbes critiques. L'une relie les deux points critiques C_A et C_B des deux constituants. La deuxième courbe critique relie les points critiques LCEP et UCEP. En dessous de cette courbe, la zone délimitée par la courbe d'équilibre L_1-L_2-V forme une enveloppe d'immiscibilité L-L [16].

II.4. Modélisation des équilibres de phases : les équations d'état

Les équations d'état représentent une expression mathématique reliant la température, la pression, le volume occupé et la quantité de matière pour un corps pur ou un mélange : $E(T, P, V, n) = 0$ (II.1)

L'intérêt d'utiliser des équations d'état est de pouvoir corréler les données expérimentales des équilibres de phases et prévoir leur comportement dans des conditions opératoires nonexplorées [18].

Les équations d'état sont pour la plupart semi-empiriques et le choix d'une équation dépend essentiellement des propriétés des composés du système étudié (polarité, taille moléculaire, état physique, etc…) et des domaines de pression et de température [12].

On distingue trois principales catégories de modèles (Figure II.3.) :

- Les modèles dérivant de l'équation des coefficients du Viriel.
- Les modèles dérivant de l'équation de Van der Waals.
- Les modèles théoriques basés sur une approche moléculaire.

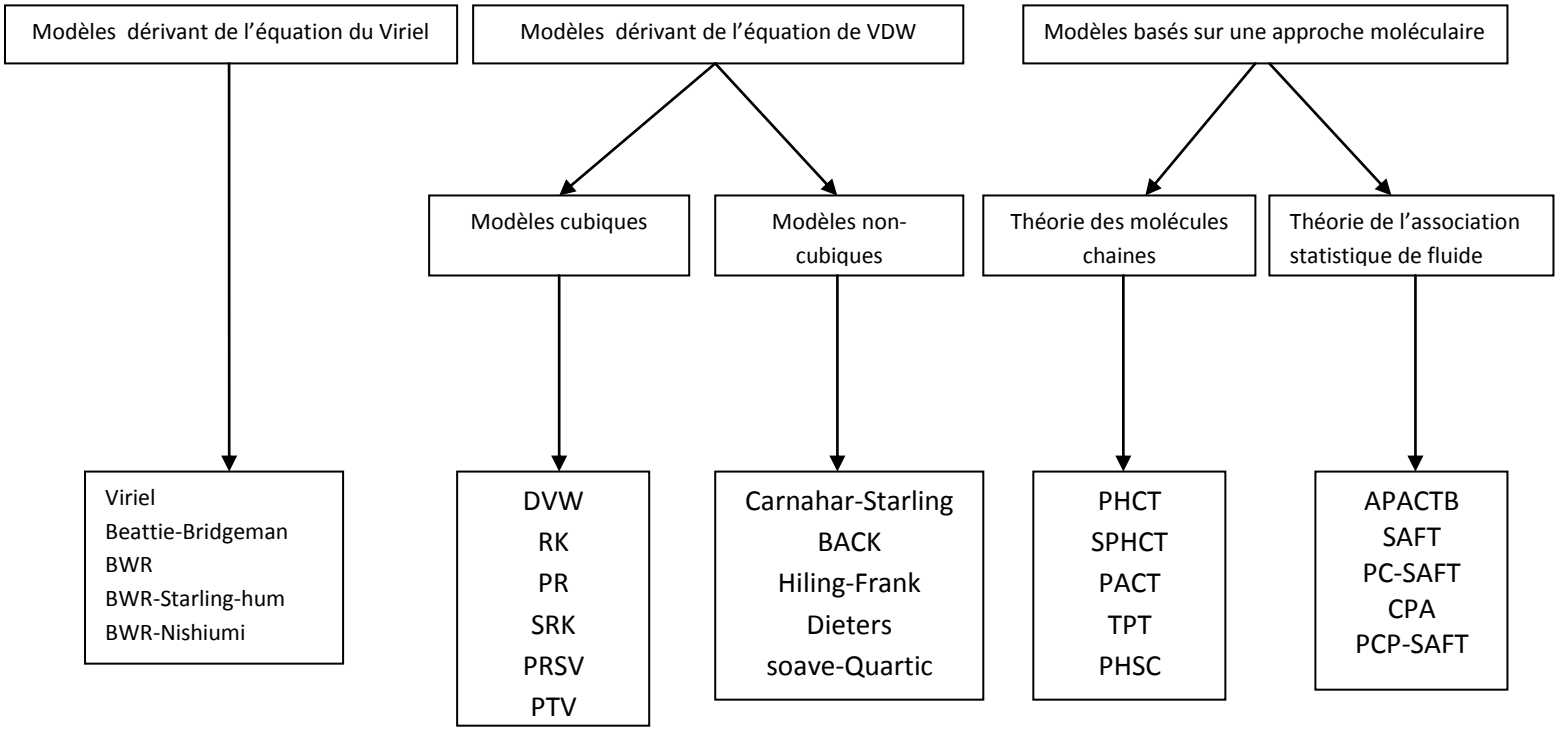


Figure II.3. Classification des équations d'états [57]

Le point commun entre tous ces modèles est qu'ils sont issus de la combinaison de deux termes d'interactions moléculaires attractives et répulsives. Le facteur de compressibilité Z dépendant de ces deux termes est défini par :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = Z^{rep} + Z^{att} \qquad \text{(II.2)}$$

Z_{rep} est le terme de répulsion et Z_{att} est le terme d'attraction.

Dans ce paragraphe, nous nous attacherons à décrire seulement les équations d'états cubiques dans le cas des corps purs et des mélanges [3].

- **Les équations cubiques dans le cas des corps purs**

Ces équations dérivent de l'équation d'état de Van der Waals (VdW):

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} = Z^{rep} + Z^{att} \qquad \text{(II.3)}$$

D'une manière générale, les équations d'états cubiques sont semi-empiriques et se différencient par la correction apportée au terme attractif. Le tableau ci-dessous présente les termes attractifs des principales équations cubiques

Tableau II.1. Expression du terme d'attraction selon l'équation

Equation	Terme d'attraction
Van der Waals(1873)	$-\frac{a}{RTv}$
Redlich-kwong(1949)	$-\frac{a}{(v+b)RT^{1.5}}$
Soave-Redlich-Kwong(1972)	$-\frac{a(T)}{(v+b)RT}$
Peng-Robinson(1976)	$-\frac{va(T)}{\lfloor v(v+b)+b(v-b)\rfloor RT}$
Patel-Taja(1982)	$-\frac{va(T)}{\lfloor v(v+b)+c(v-b)\rfloor RT}$

On constate que l'expression du terme attractif s'est complexifiée au cours du temps. De plus, il est devenu dépendant de la température contrairement à la définition proposée par Van derWaals. Ainsi, la correction apportée par Soave-Redlich-Kwong a permis d'améliorer la qualité de la prédiction des équilibres de phases L-V et en particulier d'affiner les résultats sur la phase vapeur. A noter que les équations d'état cubiques permettent de prédire les diagrammes de phases de type I à V (cf. classification de Van Konynenburg) des mélanges binaires. Il est en revanche impossible de prédire le comportement de type VI en raison de la démixtion L-L à basse température [19].

Pour comprendre la construction de ces équations cubiques, il est donc utile d'expliquer les fondements de l'équation de VdW. Ainsi, considérons le cas d'un gaz

parfait, formé de molécules ponctuelles qui n'ont aucune interaction les unes avec les autres. L'équation d'état décrivant l'équilibre thermodynamique d'une mole de gaz parfait est la suivante :

$Pv = RT$ (II.4)

R est la constante des gaz parfait égale à 8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}. La faiblesse du modèle des gaz parfait est que le volume molaire (*v*) du corps pur tend vers zéro lorsque la pression est augmentée indéfiniment et que la température est maintenue constante. Assurément, il existe donc un volume limite que l'on nomme covolume (*b*) qui correspond au volume qu'occupent toutes les molécules empilées les unes sur les autres.

On définit ainsi un volume corrigé (*v'*) tenant compte du volume propre des molécules : $v' = v - b$ (II.5)

Or, le volume corrigé étant plus petit que le volume réel (*v*), la pression n'est plus la même (*P'*). Ainsi, du fait de la diminution de volume, la pression réelle (*P*) est donc plus petite que la pression *P'* que l'on définit par:

$P' = P + \pi$ (II. 6)

avec $\pi = \frac{a}{v^2}$ (II.7)

π représente la pression interne et *a* est appelé le terme caractérisant les forces attractives des molécules. A partir de ces considérations, on obtient l'équation de VdW:

$$p'v' = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \text{(II.8)}$$

Cette expression conduit à : $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ (II .9)

La plupart des équations d'état cubiques s'écrivent sous la forme générique suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b_i} - \frac{a_i}{v^2+u.b_i.v+w.b_i} \quad \text{(II.10)}$$

Pour résoudre cette équation II.10, il est nécessaire de déterminer les termes a_i et b_i à partir des coordonnées critiques du corps pur *i*. L'équation d'état 1.10 doit satisfaire les conditions suivantes pour $T=T_C$ et $P=P_C$

$:\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right) = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 v}\right) = 0$ (II.11)

Les valeurs des constantes *a* et *b* pour les équations de Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK) et Peng-Robinson (PR) sont présentées dans le tableau II.2

Tableau II.2. Expression des termes *a* et *b* des principales équations cubiques

Equation	u	w	A	b
RK	1	0	$a_i = \frac{1}{9.(2^{1/3}-1)}.\frac{R^2T^2}{P\sqrt{T_r}}$	$b_i = \frac{2^{1/3}-1}{3}.\frac{RT_c}{P_c}$
SRK	1	0	$a_i = \frac{1}{9.(2^{1/3}-1)}.\frac{R^2T^2}{P_c}\left[1+m(1-\sqrt{T_r}\right]$ Avec $m = 0.48 + 1.574\omega_i_0.176\omega_i$	$b_i = \frac{2^{1/3}-1}{3}.\frac{RT_c}{P_c}$
PR	-2	-1	$a_i = 0.45724.\frac{R^2T_c}{P_C}\left[1+m\left(1-\sqrt{T_r}\right)\right]^2$ Avec m=0.37464+1.5422ω_i-0.26992ω_i	$b_i = 0.0778.\frac{RT_c}{P_c}$

m est une constante dépendant de ω le facteur acentrique. Ce facteur est propre à la molécule et caractérise sa non-sphéricité. Il est défini en fonction de la température réduite (T_r=T/T_c) tel que :

$\omega_i = -\log\left(\frac{P_{0.7}}{P_C}\right) - 1$ avec p à $T_r = 0.7$ (II.12)

-Les équations cubiques dans le cas des mélanges

Les équations d'état cubiques sont principalement utilisées pour la modélisation d'équilibres de phases pour des mélanges à plusieurs constituants. Pour déterminer les propriétés d'un mélange binaire, on utilise ainsi les mêmes équations d'état que dans le cas des corps purs mais également des règles de mélange pour déterminer le terme d'attraction (*a*) et le covolume (*b*). Une des règles de mélange les plus utilisées est celle de Van der Waals [20] :

$a = \sum_i \sum a_{ij}\, x_i x_j$

(II.13)

$b = \sum_i \sum b\, x_i x_j$ (II. 14)

a et *b* sont définis comme étant les sommes des compositions molaires en composé *i* et *j* du mélange. Les paramètres du mélange a_{ij} et b_{ij} (i≠j) sont définis par :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}(1 - k_{ij}) \quad \text{(II.15)}$$

$$b_{ij} = \frac{b_{i+b_j}}{2}(1 - l_{ij}) \quad \text{(II.16)}$$

a_i, a_j, b_i et b_j sont les termes attractifs et répulsifs des composés purs *i* et *j*. k_{ij} et l_{ij} sont des paramètres d'interactions binaires. Ils sont obtenus par le lissage des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur en minimisant l'écart entre les valeurs calculées par le modèle et les mesures.

Il faut noter que ce type de règle de mélange quadratique tient compte de la sphéricité des molécules dans la détermination du paramètre répulsif *b*. L'utilisation de l'équation d'état de VdW et de sa règle de mélange est plutôt adaptée au cas d'un mélange dont la taille des molécules est similaire et les forces intermoléculaires sont constantes [20].

Or, les molécules ne peuvent être considérées comme des sphères rigides comme c'est le cas pour la règle de mélange de VdW. En effet, il s'avère que la majorité des mélanges sont non idéaux comme par exemple dans le cas de solutions supercritiques composés de polymères, de lipides d'hydrocarbures, etc.… On préfère ainsi utiliser les autres équations d'état cubiques comme SRK et PR ainsi que les modèles théoriques tels que SAFT (Statistical Associated Fluid Theory) et PHTC (Pertubated Hard Chain Theory), qui sont plus adaptés à la modélisation du comportement des équilibres de phases de ces systèmes [18].

- Description des techniques d'extraction et de fractionnement supercritique

Le principe de ces techniques séparatives est basé sur la différence de pression de vapeur et de poids moléculaire des différents constituants d'un mélange. Les techniques conventionnelles telles que la chromatographie et la distillation fractionnée sous vide sont souvent problématiques, en raison des conditions de température élevées pouvant engendrer une éventuelle altération de certains composés, suivie de la formation d'espèces indésirables possiblement toxiques. Ce type de technologie est également une nouvelle alternative aux techniques d'extraction conventionnelles basées sur l'utilisation de solvants organiques toxiques tels que l'hexane, le méthanol

et le chloroforme. Par ailleurs, plusieurs travaux ont montré que les procédés supercritiques d'extraction et de fractionnement sont aussi efficaces en terme de rendement et permettent de réduire considérablement le nombre et le risque des opérations . De nombreuses études ont été menées durant ces vingt dernières années sur l'extraction et le fractionnement de lipides assisté par fluide supercritique . comme la séparation de mélanges de glycérides , l'extraction d'huile de colza, de l'huile de tournesol, de l'huile de soja , le fractionnement de matières grasses laitières , de l'essence de citron , du jaune d'œuf, de l'huile de palme, du fractionnement d'acides gras libres à partir d'huiles végétales et d'acides gras polyinsaturés à partir de graisses animales (ω3 tels que l'EPA[1] et le DHA[2]), du raffinage et de la désodorisation d'huile végétale ou encore la décholestérolisation de produits alimentaires (Mukhopadhyay, 2000). Celles-ci ont montré l'efficacité de cette technologie de par la grande pureté des produits finaux obtenus et dont la nature chimique n'a pas été modifiée. Il advient dans ce cas de choisir le fluide supercritique adéquat d'un point de vue physico-chimique, en fonction de la polarité, du poids moléculaire et de la pression de vapeur des lipides. Plusieurs types de solvant ont ainsi été utilisés tels que le dioxyde de carbone, des hydrocarbures comme l'hexane, le pentane, le butane mais aussi des hydrocarbures fluorés comme le trichlorofluorométhane et le chlorotrifluorométhane [21].

ependant, le dioxyde de carbone est le solvant le plus utilisé pour l'extraction par fluide supercritique (EFS), de par son faible coût, sa non-toxicité mais aussi en termes de sécurité.

Le seul inconvénient majeur de ces procédés d'extraction et de fractionnement est l'important coût d'investissement que cela engendre comparativement aux procédés traditionnels comme par exemple dans le cas de la décaféination du café ou de l'extraction d'arômes.

Les premiers travaux sur l'extraction supercritique relevaient d'opérations à des pressions supérieures à 35 MPa afin d'exploiter au mieux le pouvoir solvant du fluide supercritique [20].

Puis dans un concept d'optimisation entre le pouvoir solvant et la sélectivité, les conditions opératoires ont été modulées afin d'effectuer une séparation plus sélective et de réduire ainsi la co-extraction de composés indésirables [21].

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre un passage a été effectué dans la littérature concerne les principaux notions des équilibres des phases ainsi que les modèles les plus utilisés pour la modélisation et l'estimation des équilibres où les équations d'état cubiques sont les modèles les plus adaptés pour tel calcul au fait de la facilité de la corrélation par rapport aux d'autres équations plus compliqués tel que SRK-PR.

CHAPITRE III

ESTIMATION DES PROPRIETES CRITIQUES DES CORPS PURS

III.1.Introduction

La technologie du fluide supercritique propose aujourd'hui au monde industriel en général et à l'industrie pharmaceutique en particulier .une vaste gamme de procédés dans des secteurs d'application très diversifiés .ceci est expliqué par le nombre de plus en plus croissant de travaux publiés rapportant les mesures expérimentales de la solubilité des produits pharmaceutiques dans le CO2 supercritique (CO2-SC) et modélisation dans le but de prédiction et/ou de corrélation.

La modélisation est nécessite pour de développement des procédés chimiques .les paramètre des corps pures sont des intérêts majeur par l'estimation les propriétés. Dans ce chapitre on va estimer les paramètres des corps purs (T_c.P_c.w) pour l'application aux mélanges en utilisant des équations d'états PR .SRK.

III.2.Choix du modèle

Plusieurs modèles thermodynamiques permettent de prédire les paramètres de composés corps purs ou melange dans les fluides supercritiques les plus utilisés étant celui de PR et SRK .l' approches a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [22].

III.3.La solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques

Aux températures inférieures à la température du point triple un corps pur solide peut s'évaporer .l'équilibre solide vapeur est représenté sur un diagramme PT par la courbe de sublimation. La pression de saturation de cet équilibre à une température est généralement très faible est et difficile à déterminer expérimentalement particulièrement pour les solides à poids moléculaires élevés et très peu volatiles [23].

III.4. Méthodologie de calcul

Un état d'équilibre binaire entre un solide et un fluide supercritique peut être exprimé par l'égalité des fugacités dans les deux phases (principe de l'iso fugacité) :

$$f_2^{sol} = f_2^{FSC} \qquad \text{(III.1)}$$

On arrive à l'expression de la solubilité (la fraction molaire de soluté (y_2)) :

$$y_2 = \frac{\phi_2^{sub} P_2^{sub}}{P \phi_2^{FSC}} \exp\left[\frac{v_2^{mol}}{RT}(P - P^{sub})\right] \qquad \text{(III.2)}$$

L'expression (III.2) montre que le calcul de la solubilité nécessite la connaissance de trois paramètres, la pression de sublimation P_2^{sub}, le volume molaire v_2^{mol} du soluté et le coefficient de fugacité ϕ_2^{FSC} de solide pure dans la phase supercritique, ce dernier est un paramètre qui traduit la déviation par rapport à l'idéalité qui peut être calculé à partir des équations d'état. Les deux autres propriétés (P_2^{sub}, v_2^{mol}) sont généralement inconnues ou difficiles à déterminer expérimentalement pour les nouvelles molécules. Notons que ϕ_2^{sub} est le coefficient de fugacité de soluté à sa pression de sublimation est égal à 1.

Sur la base de la théorie présentée auparavant, un organigramme (fig. III.1) et un programme ont été développés sous MATLAB, afin de prédire la solubilité du soluté solide dans la phase supercritique.

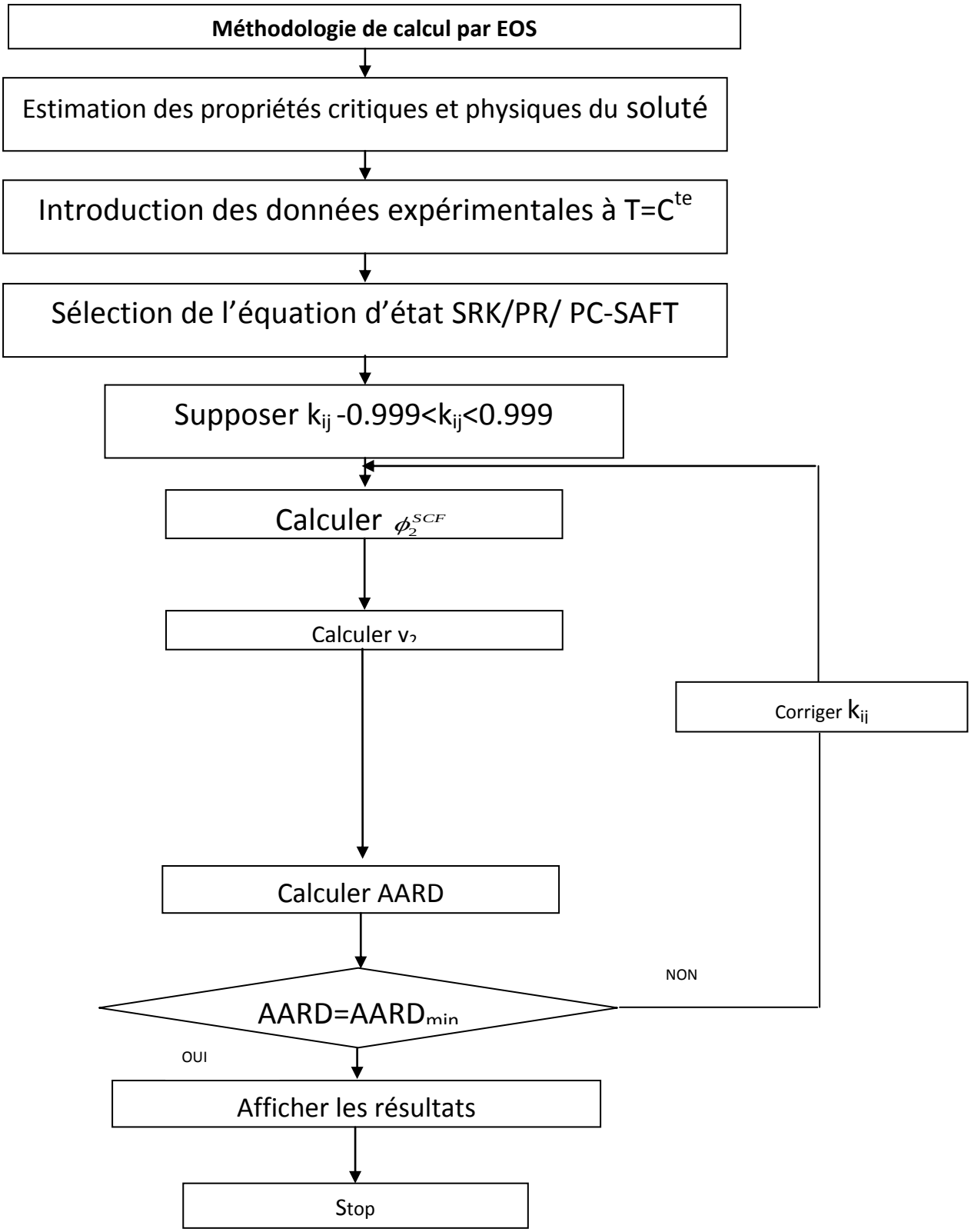


Figure. **III.1.** Organigramme établi pour le calcul de la solubilité par les équations d'état.

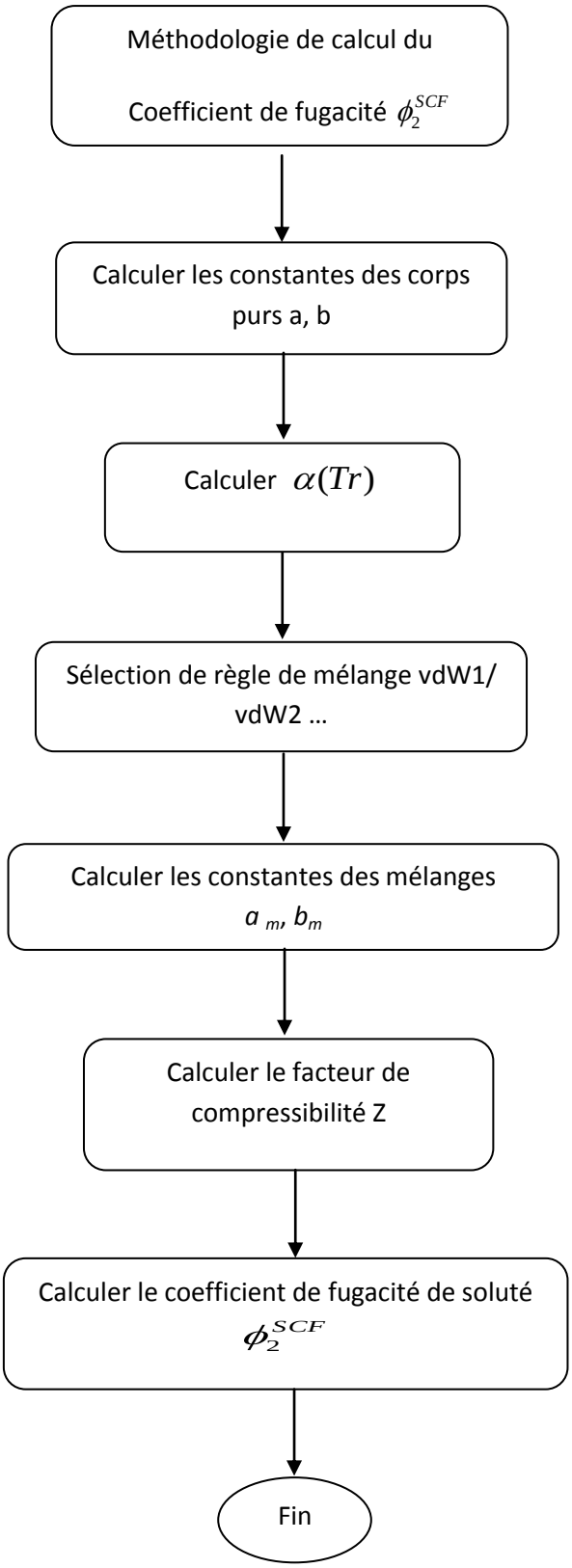


Figure III.2. Organigramme établi pour le calcul de coefficient de fugacité du soluté dans la phase supercritique par les équations d'état cubiques.

Dans ce travail la solubilité de trois anti-inflammatoires non stéroïdiens et cinq statines a été estimée à trois températures (308.2, 318.2 et 328.2 K) et cinq températures (308, 318, 328, 338, 348 K) respectivement en utilisant deux équations d'état cubiques (PR et SRK) avec les règles des mélanges (VDW1 et VDW2) et une équation d'état basée sur la théorie associative (PC-SAFT) avec la règle de mélange de berthelot-lorentz. La corrélation est performée par la minimisation de fonction d'objet (OF) définie usuellement [24]:

$$OF = AARD(\%) = \frac{100}{N}\sum_{1}^{n}\frac{\left|y_{calc} - y_{\exp}\right|}{y_{\exp}} \qquad \text{(III.3)}$$

Appliquons les étapes de la prédiction détaillées dans l'organigramme établi et à l'aide d'un programme approprié, les résultats de la solubilité des anti-inflammatoires dans le carbone dioxyde à l'état supercritique estimée par les modèles des équations d'état en comparaison avec les données expérimentales en termes du coefficient de régression sont représentés dans les figures ci-dessous.

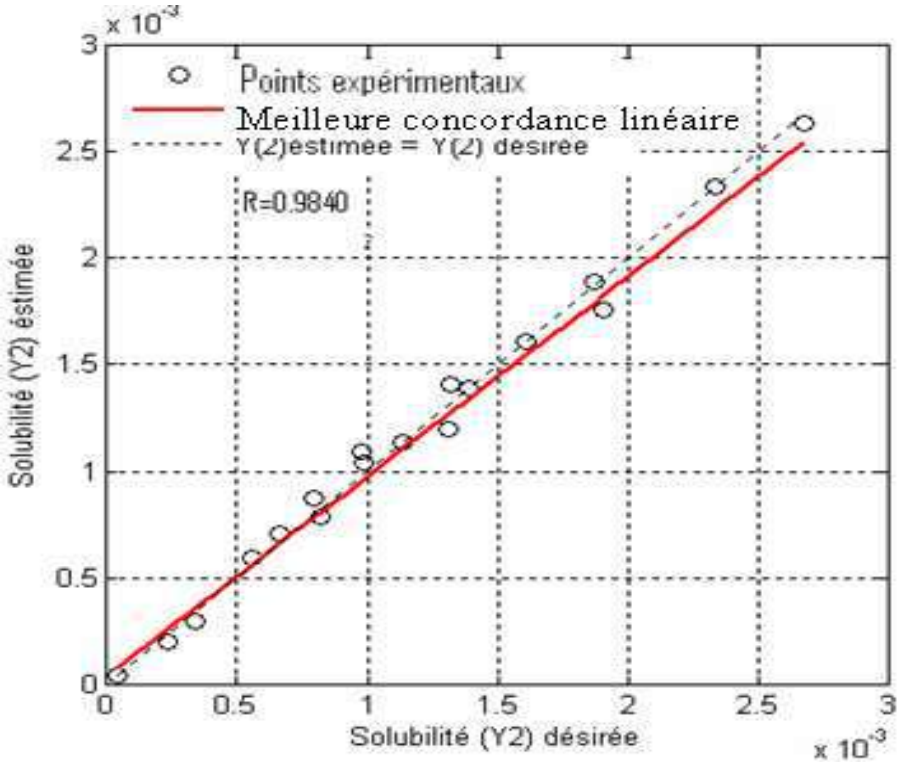


Figure III.3. Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle (SRK +VDW1) pour Nabumétone [60].

Les représentations graphiques entre les sorties désirées et celles estimées par les équations d'état sont réalisées par la fonction (***postreg. MatLab***), donnant ainsi des coefficients de corrélations proches de 1, pour le système binaire (CO_2 (1) + Nabumétone (2)) en utilisant l'équation d'état SRK avec la règle de mélange (VDW-1) le coefficient de régression est de 0.984, R=0.992 pour l'équation d'état PR avec la règle de mélange (VDW-1) [30].

Tableau III.1.: Régression linéaire en termes d'équations pour les trois composés.

Composés	Equation $Y_{estimée} = \mathbf{a}\, Y_{exp} + \mathbf{b}$		R
	a	b	
Nabumétone (SRK)	0.99	$6.5.10^{-6}$	0.984
Nabumétone (PR)	0.91	$6.6.10^{-5}$	0.980
Nabumétone (PC-SAFT)	0.82	$2.7.10^{-4}$	0.999
Phénylbutazone (SRK)	0.89	$3.3.10^{-5}$	0.995
Phénylbutazone (PR)	0.97	$3.4.10^{-6}$	0.983
Amide salicylique (PC-SAFT)	0.98	$6.5.10^{-6}$	0.999
Amide salicylique (SRK)	0.98	$4.5.10^{-6}$	0.930

Si on considère l'équilibre d'un solide pur (constituant 2, le soluté) avec une phase vapeur d'un mélange composé de la vapeur du solide peu volatile et d'un fluide supercritique (constituant 1, le solvant) supposé insoluble dans la phase solide, l'objectif du calcul de cet équilibre est la détermination de la fraction molaire du soluté solide, y_2 dans la phase vapeur en fonction de la température et la pression du solvant.

Le critère d'iso fugacité pour ce système binaire est réduit à une seule équation puisque le solvant est supposé insoluble dans la phase solide :

$$f_2^S = f_2^{SC} \qquad \text{(III.4)}$$

La fugacité de la phase solide est similaire à la fugacité d'un liquide obtenue par intégration de la correction de Poynting à partir de l'état saturé :

$$f_2^S = P_2^{sub}\phi_2^{sat}\exp\left[\frac{V_2^S}{RT}\left(P - P_2^{sub}\right)\right] \quad \text{(III.5)}$$

La fugacité du soluté solide dans la phase supercritique est donnée par :

$$f_2^{SC} = y_2\phi_2^{SC}P \quad \text{(III.6)}$$

La combinaison des trois équations donne l'expression de la solubilité en fraction molaire :

$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P}E \quad \text{(III.7)}$$

$$E = \frac{\phi_2^{sat}}{\phi_2^{SC}}\exp\left[\frac{V_2^S}{RT}\left(P - P_2^{sub}\right)\right] \quad \text{(III.8)}$$

Le rapport P_2^{sub}/P représente la solubilité idéale. A pressions élevées le facteur, E est supérieur à un, il est alors connu comme le facteur d'amélioration qui reflète la non idéalité de la phase supercritique à travers le rapport ϕ_2^{sat}/ϕ_2^{SC} et l'effet de la pression sur la fugacité du solide à travers le facteur de Poynting. En outre, ϕ_2^{sat} est très souvent supposé égal à un, alors l'expression donnant la solubilité du soluté solide est réduite à :

$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P\phi_2^{SC}}\exp\left[\frac{V_2^S}{RT}\left(P - P_2^{sub}\right)\right] \quad \text{(III.9)}$$

En fait c'est une expression implicite de y_2 puisque ϕ_2^{SC} est fonction de y_2, T, P et du coefficient de compressibilité de la phase supercritique, Z^{SC}, lui-même fonction de y_2, T et P.

$$\phi_2^{SC} = \phi(T, P, Z^{SC}, y_2) \quad \text{(III.10)}$$

$$Z^{SC} = Z(T, P, y_2) \quad \text{(III.11)}$$

Les équations III.9 à (III.11) constituent la base de calcul de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par les EdE. La figure III.4.montre le schéma des étapes de ce calcul [31].

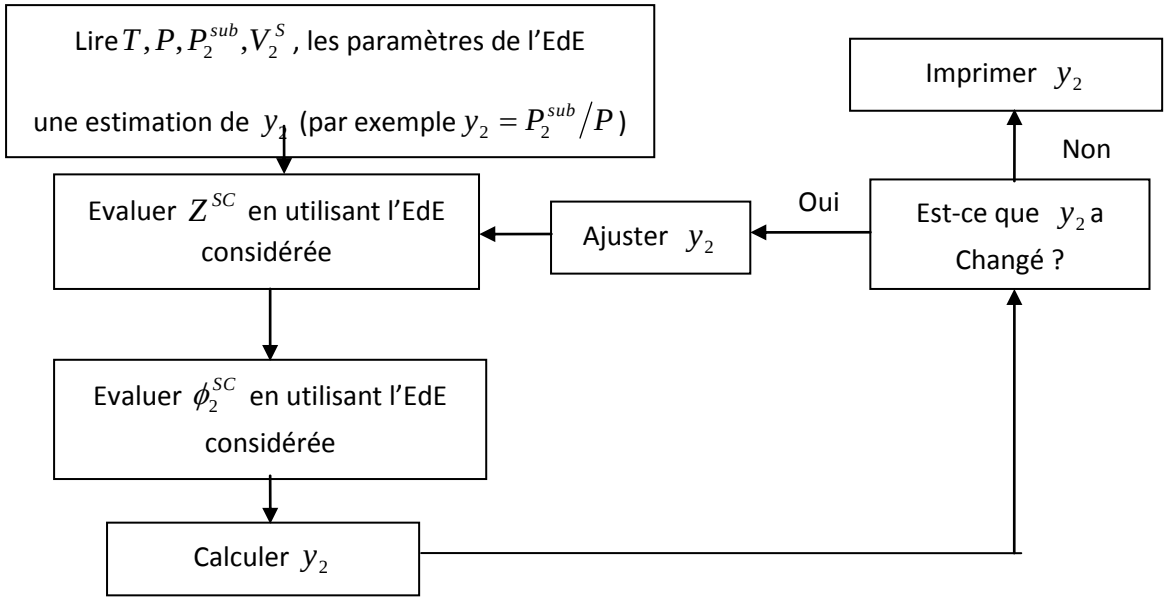


Figure III.4: Organigramme de calcul de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE.

III.4.1. Equation d'état de Peng Robinson

Le coefficient de compressibilité selon Peng et Robinson (1976) est exprimé comme la somme de deux termes, Z^{rep}, le terme de répulsion et Z^{attr}, le terme des forces d'attraction :

$$Z = Z^{rep} + Z^{attr} \qquad \text{(III.12)}$$

$$Z^{rep} = \frac{V}{V-b} \qquad \text{(III.13)}$$

$$Z^{attr} = -\frac{a\alpha(T)}{RT}\frac{V}{V(V+b)+b(V-b)} \quad \text{(III.14)}$$

$$a = 0.45724\frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad \text{(III.15)}$$

$$b = 0.07780\frac{RT_c}{P_c} \quad \text{(III.16)}$$

$$\alpha(T) = \left[1+m\left(1-\sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2 \quad \text{(III.17)}$$

$$m = 0.37464+1.54226\omega-0.26992\omega^2 \quad \text{(III.18)}$$

Ou bien sous la forme cubique suivante :

$$Z^3-(1-B)Z^2+\left(A-3B^2-2B\right)Z-\left(AB-B^2-B^3\right)=0 \quad \text{(III.19)}$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{(III.20)}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad \text{(III.21)}$$

L'EdE de PR nécessite trois paramètres de corps pur (T_c, P_c et ω). Son extension aux mélanges requiert l'utilisation des règles de mélanges pour le calcul des paramètres a et b des équations III.18 et III.21. Il faut mentionner que le calcul du coefficient de fugacité se fait d'une manière séquentielle (Tableau II.1) si on fixe le nombre de variables donné par le degré de liberté [40].

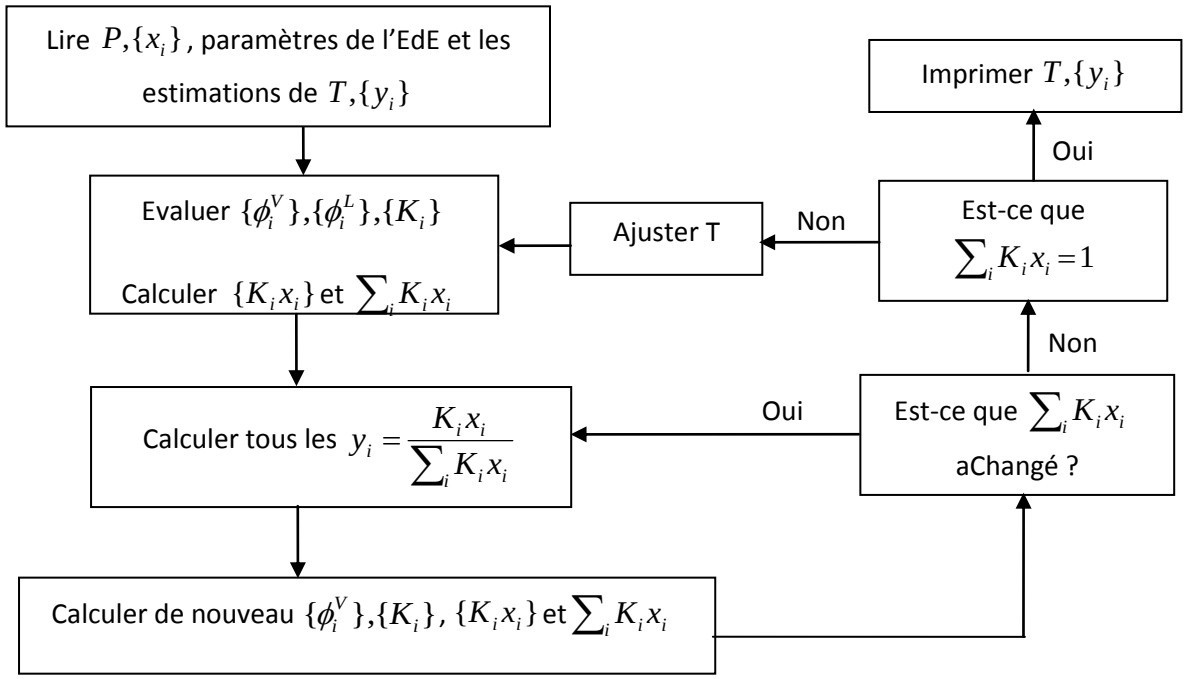


Figure III.5: Organigramme de calcul de la température de bulle par les EdE.

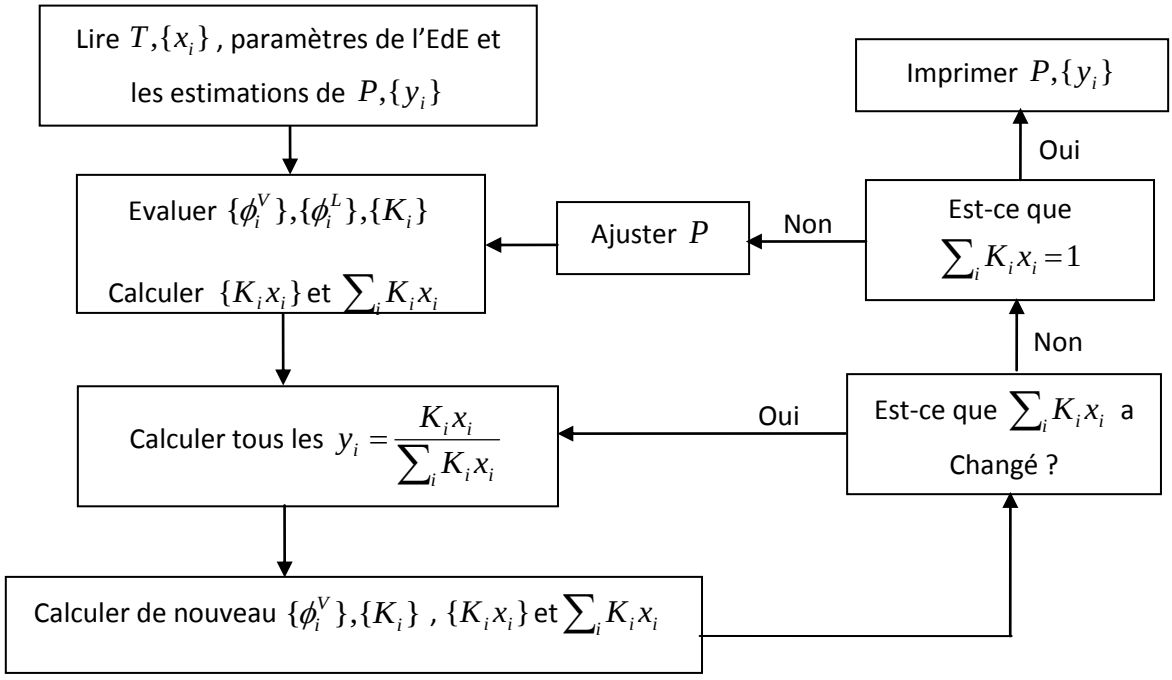


Figure III.6: Organigramme de calcul de la pression de bulle par les EdE.

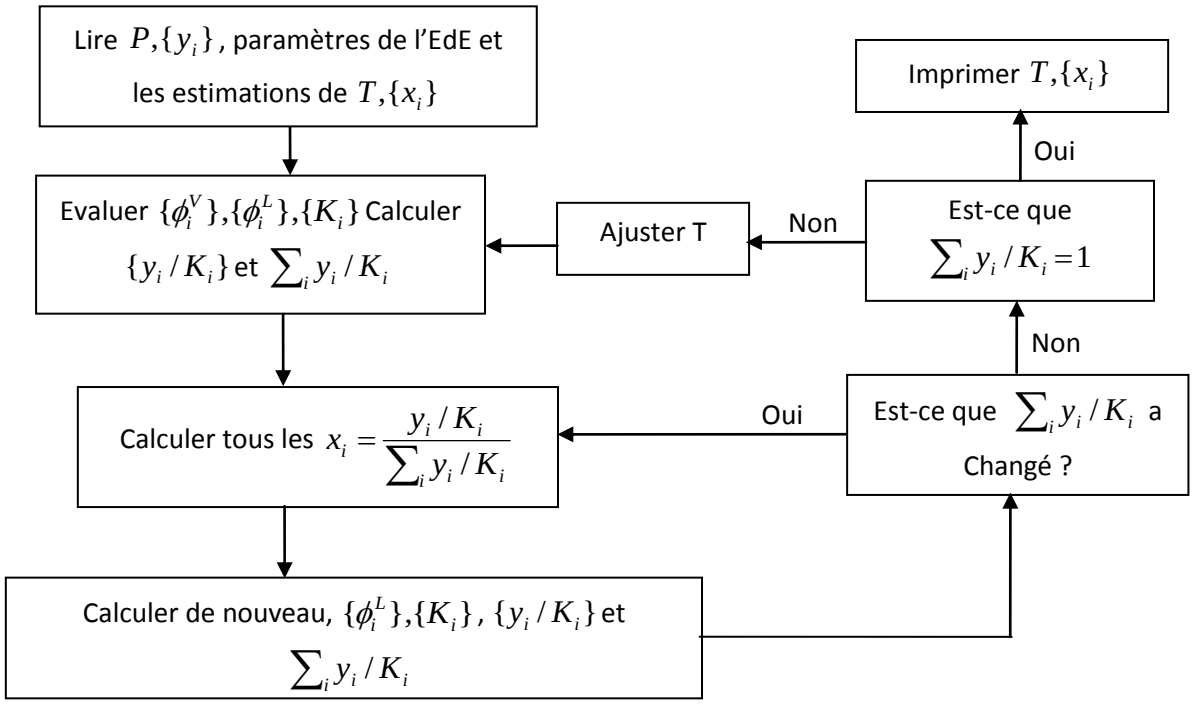


Figure III.7: Organigramme de calcul de la température de rosée par les EdE.

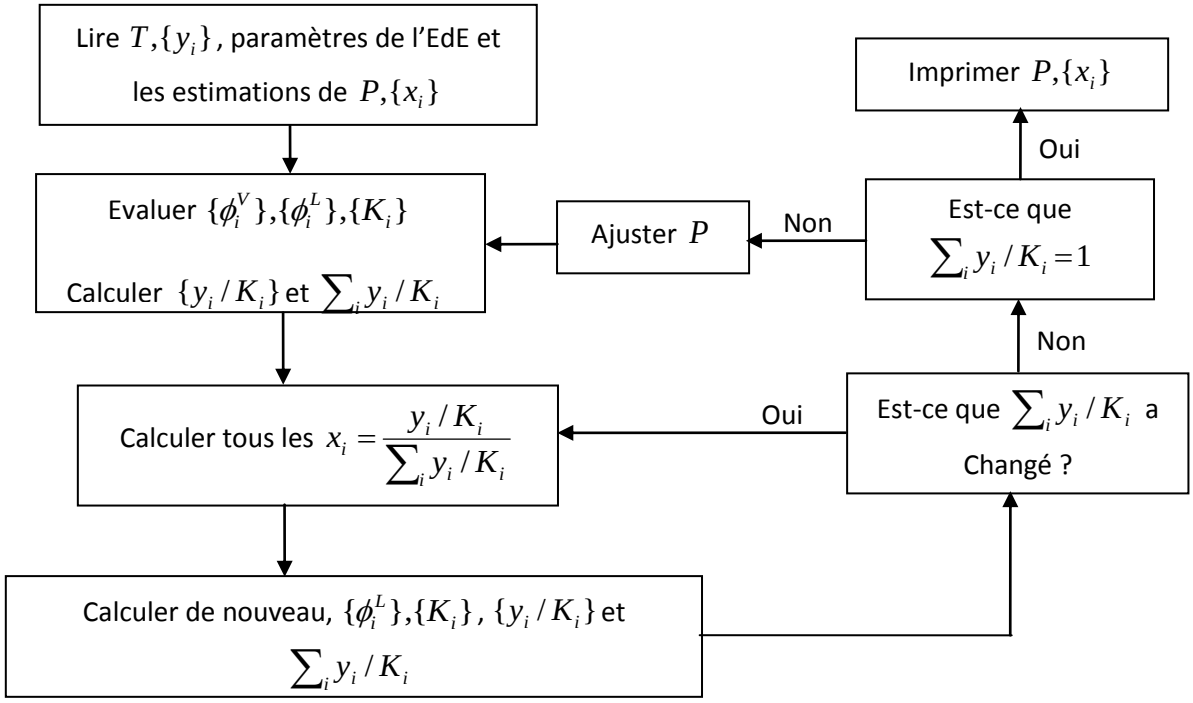


Figure III.8: Organigramme de calcul de la pression de rosée par les EdE.

III.4.2.Equation d'état de Soave-Redlich et Kwong (SRK) :

Il a été remarqué que les équations d'états à 2 paramètres ne peuvent représenter avec une précision satisfaisante à la fois le comportement volumétrique et la tension de vapeur, et qu'il convient de choisir une priorité .sous la base de ce résultat Soave a appliqué l'équation d'état de Redlich –Kwong au calculdes tensions de vapeur des hydrocarbures en modifiant l'expression du parametre a devenu fonction de la température et du facteur acentrique de Pitze ω,(Soave,1972) :

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \qquad \text{(III.22)}$$

ou`les constantes des cors purs $a(T)$ et b pour cette équation ,(Soave,1972) :

$$a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \alpha(T_r, \omega) \qquad \text{(III.23)}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C} \qquad \text{(III.24)}$$

Avec $\alpha(T_r, \omega) = [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \times (1 - T_r^{0.5})]^2$ (III.25)

Et sous forme cubique :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \qquad \text{(III.26)}$$

Comme il a été mentionn é dans la partie de l'EdE PR ,l'équation SRK nécessite trois paramètre de corps pur (Tc, Pc et ω) .son extention aux mélanges requiert l'utilisation des règles de mélange pour le calcul des parametres $a\ et\ b$

III. 4.3. TNTERPRITATION DE CALCUL

L'Interprétation dans ce travaille basé sur la collection des 30composé de déférent intérêt pharmaceutique ou les paramètres sont disponible dans la littérature

les corps purs	$T_{c(K)}$	P_c (bar)	ω	Référence
Eau	647,3	217,6	0,056	Abdallah El Hadj et al, 2013
Amoniaic	405,6	111,3	0,0725	Abdallah El Hadj et al, 2013
O2	154,6	49,8	0,0734	Abdallah El Hadj et al, 2013
Propane	369,8	41,9	0,152	Abdallah El Hadj et al, 2013
Ethanol	516,2	63	0,167	Abdallah El Hadj et al, 2013
CO2	304,2	73,76	0,225	Abdallah El Hadj et al, 2013
Nabumétne	843,93	23,68	0,602	Abdallah El Hadj et al, 2013
Phénylbutazone	984,71	13,39	1,348	Abdallah El Hadj et al, 2013
acide picric	903,63	4,072	0,7944	Abdallah El Hadj et al, 2013
Atorvastatine	1028,89	12,08	1,1616	Abdallah El Hadj et al, 2013
Lovastatine	901,80	13,49	1,295	Abdallah El Hadj et al, 2013
Rosuvastatine	1065,21	8,92	0,7648	Abdallah El Hadj et al, 2013
Simvastatine	878,52	13,01	1,2803	Abdallah El Hadj et al, 2013
Fluvastatine	921,70	15,4	1,4726	Abdallah El Hadj et al, 2013
Salicylamide	796,95	56,03	1,348	Abdallah El Hadj et al, 2013
m-nitrophenole	782,98	50,81	0,6099	Abdallah El Hadj et al, 2013
p-nitrophenole	784,06	51,62	0,3161	Abdallah El Hadj et al, 2013
2,4 dinitrophnole	851,78	45,60	0,606	Abdallah El Hadj et al, 2013
2,5 dinitrophnole	851,25	45,73	0,6121	Abdallah El Hadj et al, 2013
Propqnol	958,5	22	1,064	Bozorgmehr et al, 2008
Phénazopyridine	1148	35,1	0,132	Bozorgmehr et al, 2008
Méthimazole	778,1	26,2	0,258	Bozorgmehr et al, 2008
Naphtalene	795,1	35,2	0,357	Khimeche et al, 2007
DADPM	659,1	24,5	0,159	Khimeche et al, 2007
Protocatechuic	739,1	36,9	0,951	Murga et al ,2002
acide méthile gallate	771,1	59,8	0,862	Murga et al ,2002
protocatechualdehyde	697,1	45,2	0,751	Murga et al ,2002
Climbazole	591,2	33,6	0,147	Park et al, 2009
Triclocarban	603,5	30,6	0,369	Park et al, 2009

Tableau III.2 PROPRI2T2S DES CORPS PURS UTILIS2ES DANS CE TRAVAL

III.5.Résulta et discussion

Pour évaluer la précision des valeurs estimées, une comparaison entre les données expérimentales de la solubilité des dérivés de nitrophénole et celles estimées en utilisant les valeurs des propriétés critiques trouvées dans ce travail

Composés	AARD									
	308		318		328		338		348	
	Réf	cal	Réf	cal	Réf	cal	Réf	cal	Réf	cal
acide picric	8.1	7	9.5	5	15	10	17	11	18.5	9.1
m-nitrophenole	8	5	11	8	7	4.1	6.2	4.3	5	5
p-nitrophenole	2	2.1	6.2	5	9.1	4	15	3.2	17.9	1
2,4 dinitrophnole	2	1	6.2	5	9	5.1	15	10	18	9.1
2,5 dinitrophnole	6	4	5	3.2	10	6	15	10	10	7

Tableau III.3 :résultats de corrélation de cla solubilité avec PR

Le tableau montre que les valeurs critiques sont les plus précises par rapport à la solubilité de référence en comparaison avec les données expérimentales en termes d'erreur relative absolue moyenne

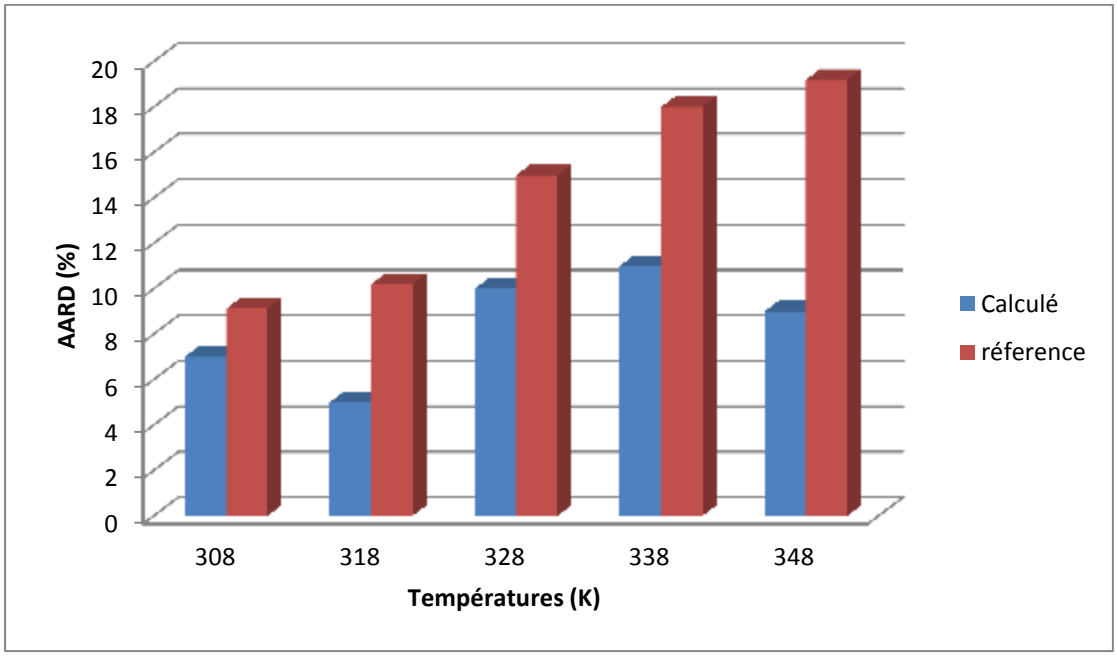


Figure III.9 Comparaison en termes **(**AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale (acide picrique)

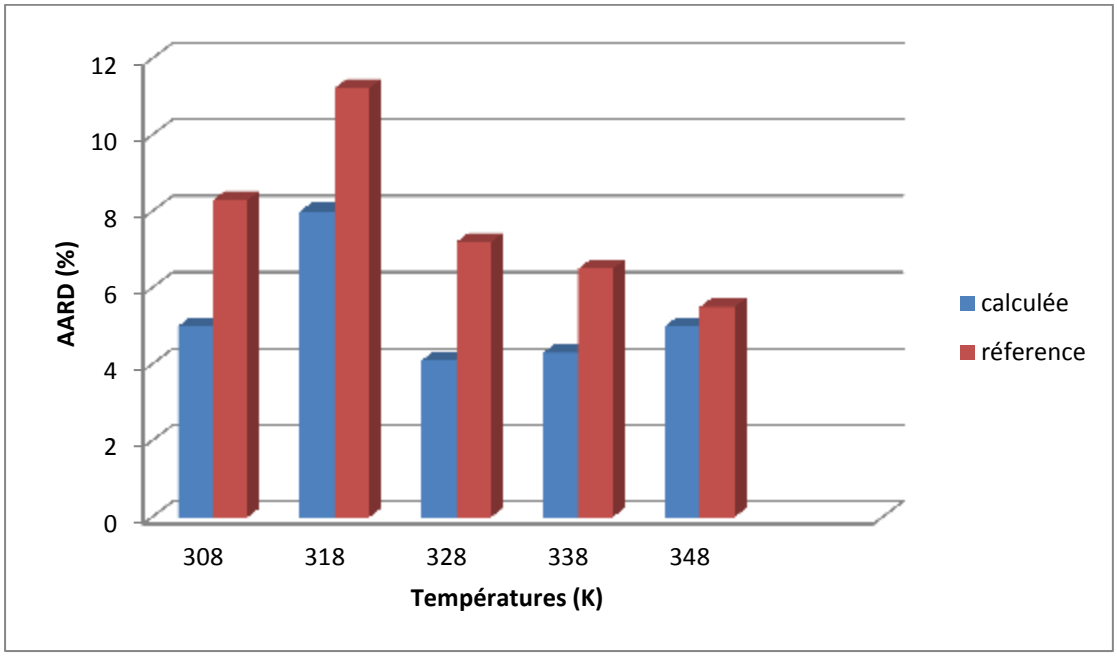


Figure III.10. Comparaison en termes **(**AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale (m-nitrophenole)

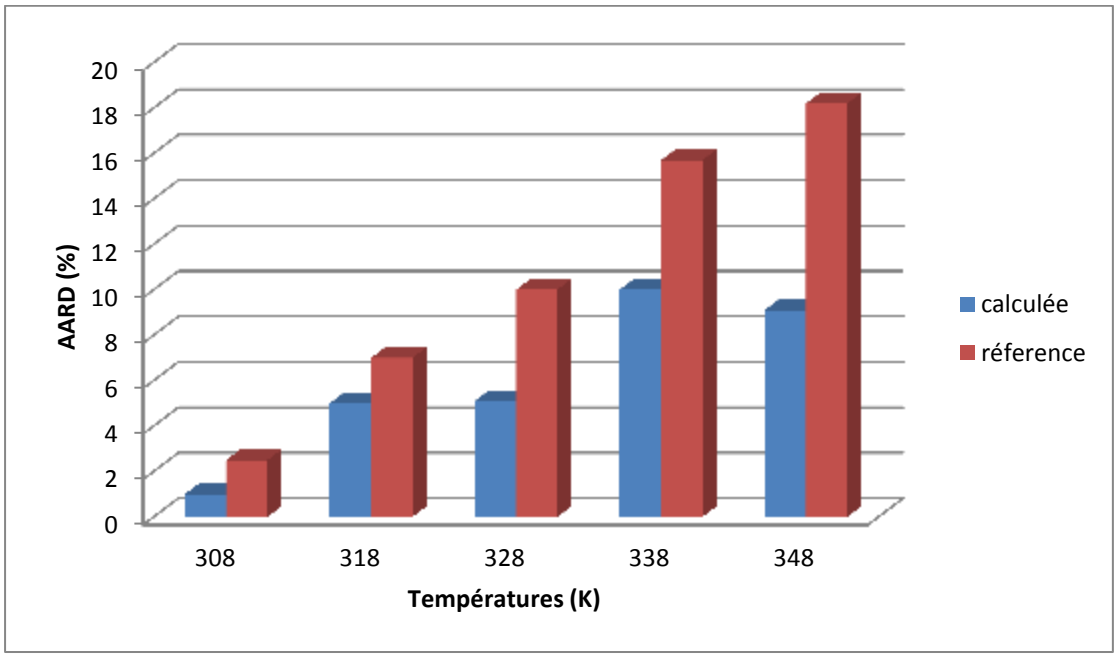


Figure III.11. Comparaison en termes (AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale (p-nitrophenole)

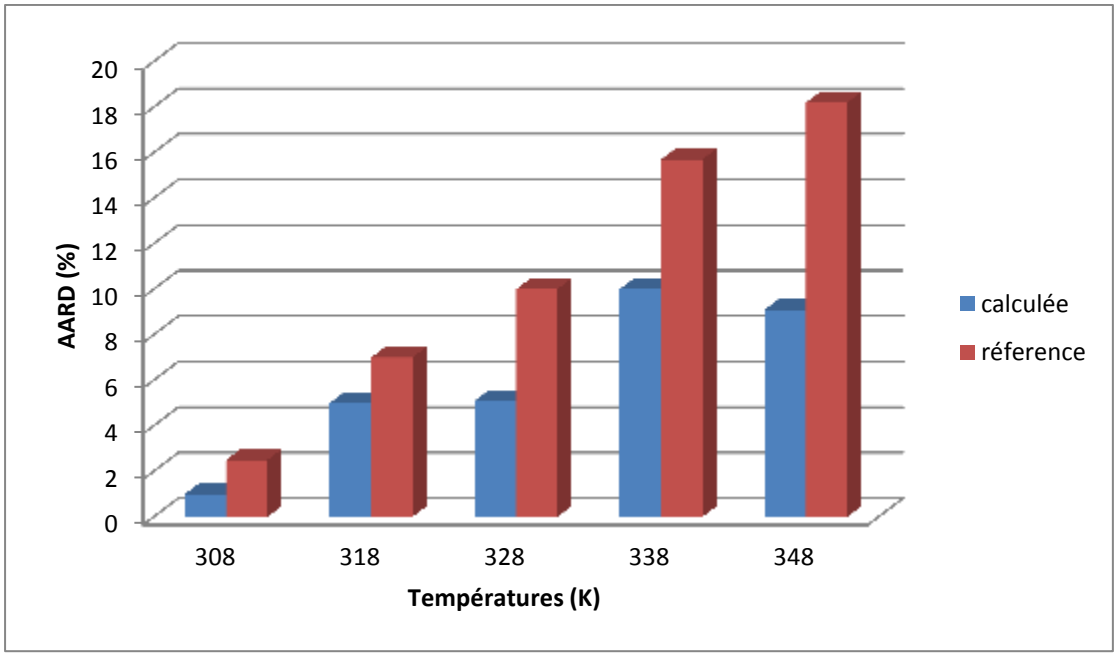


Figure III.12.Comparaison en termes (AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale (2,5 dinitrophnole)

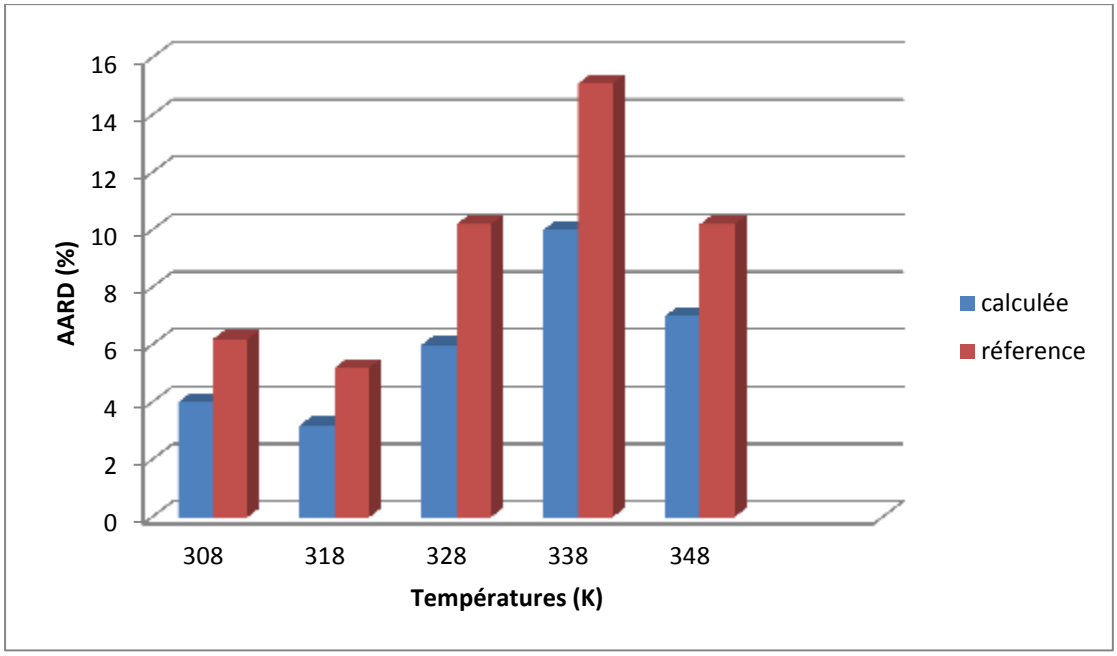


Figure III.13. Comparaison en termes (AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale (2,4 dinitrophnole)

Composés	AARD									
	308		318		328		338		348	
	Réf	cal	Réf	cal	Réf	cal	Réf	cal	Réf	cal
acide picric	12	7	6	2	17.	4.9	13	11	17	9
m-nitrophenole	7	5.1	9.5	7.9	8	5	6	4	10	5
p-nitrophenole	3	2	7	5.1	7	4.1	6.5	3	5.5	3

Tableau III.4 :résultats de corrélation de cla solubilité avec PR

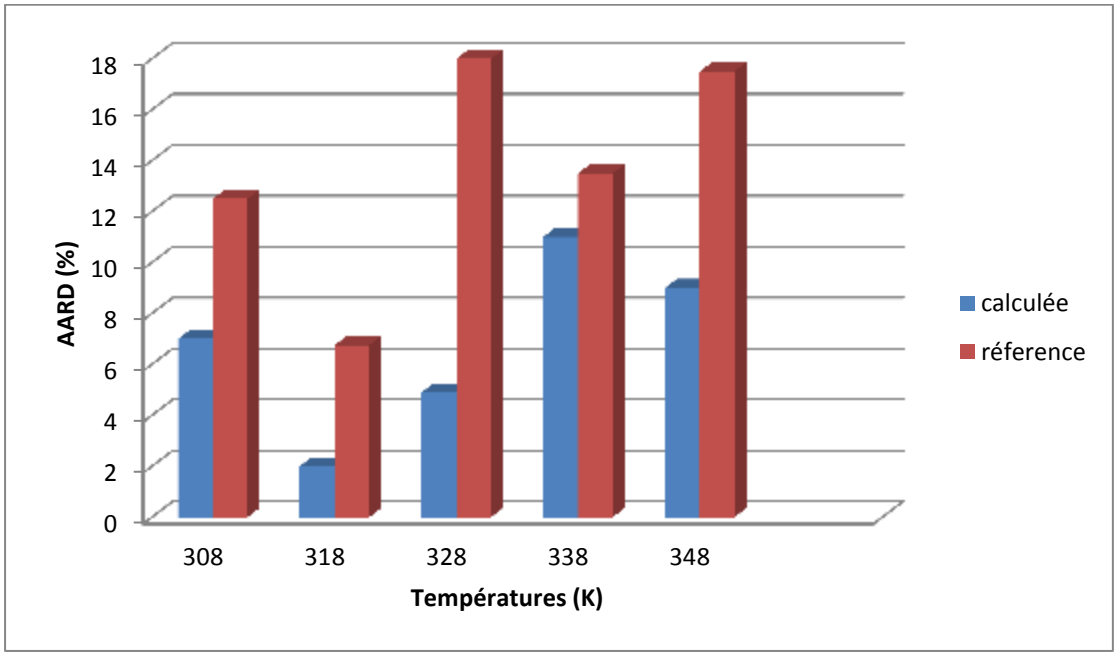


Figure III.14 Comparaison en termes **(**AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état SRK par rapport à la solubilité expérimentale (acide picrique

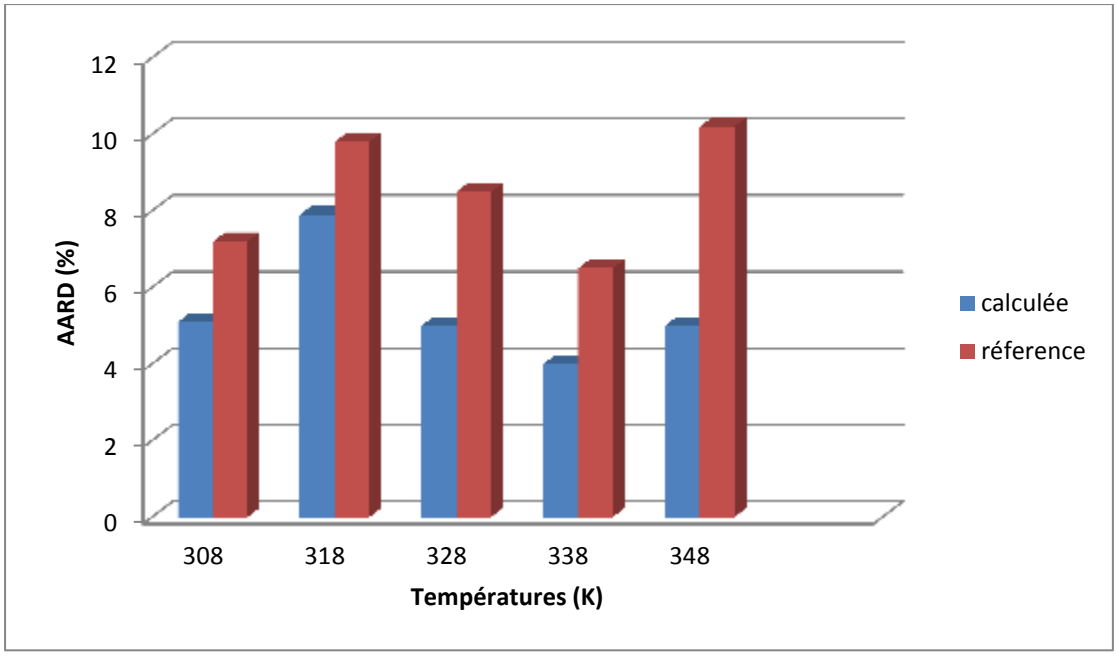


Figure III.15. Comparaison en termes **(**AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état SRK par rapport à la solubilité expérimentale (m-nitrophenole)

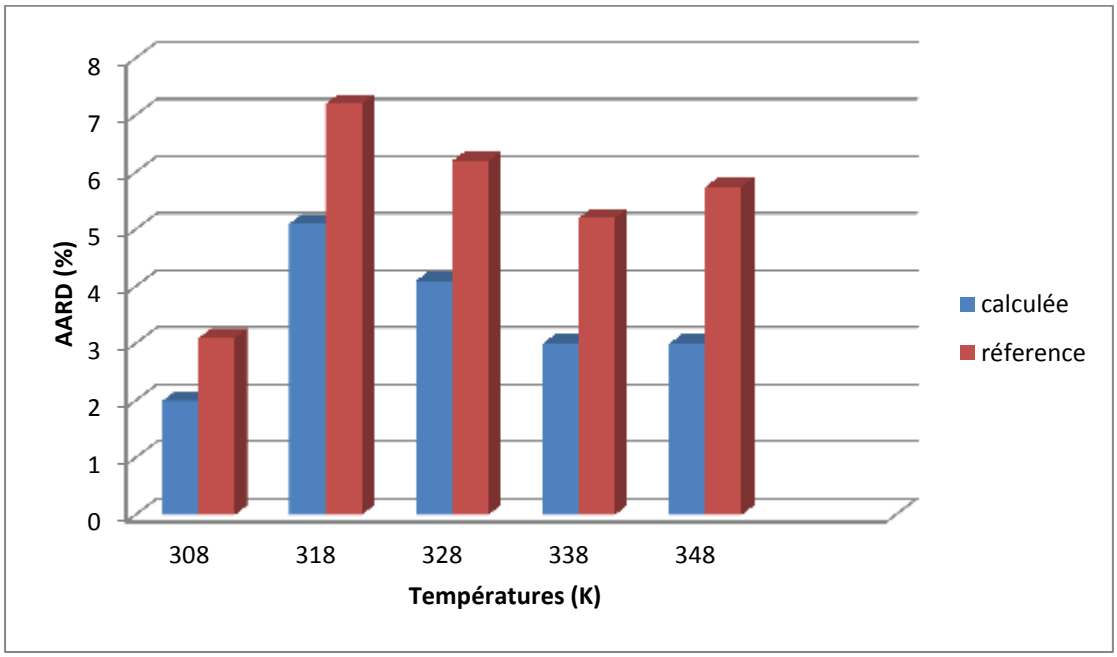


Figure III.16. Comparaison en termes **(**AARD) entre la solubilité estimée par l'équation d'état SRK par rapport à la solubilité expérimentale (P-nitrophenole)

III.6.Conclusion:

Les résultats de comparaison entre la solubilité des 5 composés estimée par le modèle PR et SRK en termes d'erreur relative moyenne est représenté sur les histogrammes montre qu'à chaque température le modèle conçu donne la plus petite valeur de l'erreur relative absolue moyenne par rapport à la référence.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les procédés de séparation sont les opérations les plus importantes dans l'industrie chimiques sur quoi repose l'efficacité de la production.

La modélisation des phénomènes d'équilibres est très importante pour le design, le développement et l'étude des procédés industriels. Les modèles existants allant de nature semi empirique simple tel que les modèle basés sur la densité et passant par les équations d'état cubiques PR et SRK jusqu'aux modèles complexes basés sur les théories de la perturbation et associatives, nécessite la connaissance des paramètres des corps purs. Leurs valeurs ne sont pas toujours disponibles dans la littérature ce qui rend leurs application est difficile. C'est pour cette raison l'estimation de ces paramètres est primordiale pour une modélisation simple et précise.

Dans ce travail une méthode a été développée en se basant sur une corrélation linéaire pour l'estimation des paramètres des corps purs de l'équation d'état basée sur la théorie associative PR et SRK la température critique (T_c), la pression critique (P_c) et le facteur acentrique pour un ensemble des composés liquides et solides.

Ce travail ouvre aussi de grandes perspectives, vu que les procédés à haute pression sont en plein développement et mettent en jeu de plus en plus des fluides supercritiques qui ont montré de grandes possibilités d'application tels que l'extraction supercritique qui a bien pénétré certains secteurs industriels clés comme les industries pharmaceutiques et agro-alimentaires. Et même l'environnement

Les modèles thermodynamiques ont fait l'objet de nombreux travaux en vue d'accroitre leurs précisions et d'étendre leur domaine d'utilisation.

Le bénéfice de l'utilisation de l'ordinateur dans la prédiction des propriétés thermodynamiques peuvent être énumérés comme suit :

- Minimiser le temps de prédiction
- Maximiser la réhabilité et la flexibilité sélectionnés

L'objectif de mémoire est d'évaluer et de développer un outil thermodynamique, en terme d'équation d'état, capable de décrire qualitativement et pour un grand prolongement quantitative l'équilibre de phase SOLIDE- fluide supercritique CO_2

Dans ce travail Les ’équations d’états PR (Peng-Robinson) et SRK(Soave-Redlich-Kwong) ont été choisie parmi les équations d’état qui ont été développées.

PR et SRK appartient à la famille d’équation d’état PR ET SRK basée sur le fluide de “segment sphérique“ comme fluide de référence en opposition aux équations d’état cubiques.

Notre travail a consisté à la modélisation des équilibres SOLIDE- fluide supercritique CO2 par les ’équation d’états PR et SRK.

Références Bibliographies

[1] Brice Calvignac . mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu CO_2 supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées (2009).

[2] Adamou A., Caractérisation expérimentale des propriétés physico-chimiques pour la modélisation des transferts du CO_2 supercritique dans un liquide ionique, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2006).

[3] Abdallah ABDALLAH EL HADJ., Modélisation des équilibres de phase à pressions élevées, (2013).

[4] Belkadi abdelkrim ., Modélisation de la matière avec l'équation SAFT pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides complexes à travers simulation thermodynamiques , 2008 .

[5] C. Coquelet. Etudes des fluides frigorigènes, mesures et modélisation. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2003.

[6] R. Gicquel. Manuel de référence Thermoptim , 2010.

[7] R. Gicquel. Système énergétique, volume 1. Presses des Mines, 2009.

[8] B.I. Lee M.G. Kesler. A generalized thermodynamic correlation based on three parameter corresponding states. AIChE Journal, 1975.

[9] A. Baba-Ahmed, C. Coquelet, A Client-Server software for experimental data managing and treatment, CEP/TEP, 2003.

[10] ProSim, Component Plus, DIPPR database from AICHE, 2001.

[11] E.W.Lemmon, M.L.Huber, M.O. McLinden, Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Refprop user's guide, NIST, 2007.

[12] Farid belfodil, Elaboration d'un programme pour le calcul des paramètres thermodynamiques et énergétiques des nouveaux fluides frigorigènes et application au calcul des cycles frigorifiques, 2007.

[13]Adachi. Y, Lu. B. C. Y., "Simplest equation of state for Vapor-liquid Equilibrium calculations", (1984).

[14] Akgün M., Emel D., Baran N., Akgün N.A., Deniz S., and Dinçer S., Styrene–carbon dioxide phase equilibria at high pressures, *J. of Supercritical Fluids,* (2004).

[15] Antoine. C, "A new method for estimating sublimation pressure", Hebd. Séances Acad. Sci 836, (1888).

[16] Ashour. I., Almehaideb. R., Fateen. S. E., "Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equations of state", Fluid Phase Equilibria 167, (2000).

[17] Barner. H. E., Pigford. R. L., Schereiner. W. C., "A modified Redlich- Kwong Equation of state in Proceeding of the 31st Midyear Meeting of American Petroleum Institute". Division of Refinig. American Petroleum Institute. Washington, DC; Paper No. 38, (1966).

[18] Bartle. K. D, Clifford. A. A., Jafar. S. Shilston. G. F., "Solubilities of solids and liquids of low volatility in supercritical carbon dioxyde", J. Chem. Phys.Data 20, pp. 713-756, (1991).

[19] Bazua. E. R., "Cubic equation of state for mixtures Containing Polar copounds", Chem. Ing. Therm, 825, pp. 114-128 (1983).

[20] Blas. F. J., Vega. L. F, "Prediction of binary and ternary diagrams using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State", Ind. Phys. Chem. Res. 37,pp. 660-674 (1998) .

[21] Blas. F. J., Vega. L. F, "Thermodynamic behaviour of homonuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory", Mol. Phys. 92 ,pp.135-150 (1997).

[22] Bouzidi A., Méthode des réseaux de neurones pour le calcul des coefficients pertinents des phénomènes de transport: Viscosité ; Conductivité et Diffusion moléculaire des gaz.(*2006)*.

[23] Brunner. G., "Gas Extraction", Springer ISBN 3-7985-0944-1, ISBN 0-387- 914773, (1994).

[24] Burgos. G. I., Brennecke. S., Stadtherr. M. A., "Solubilty measurement and modeling of molecules of biological and pharmaceutical interest with supercritical CO_2", Fluid Phase Equilibria, 220, 1, pp. 55-67, (2004).

[25] Chapman. W. G., Gubbins. K. E., Jackson. G, Radosz. M., "SAFT: Equation of Stat solution model for associating fluid", Fluid Phase Equilibria, 52, p. 31, (1989).

[26] Chapman. W. G., Gubbins. K. E., Jackson. G, Radosz. M., "New reference equation of state for associating liquids", Ind. Eng. Chem. Res. 29, p. 1709,(1990) .

[27] Chapman. W. G, Jackson. G, Gubbins. K. E, Phase Equilibria of Associating Fluid Chain Molecules with Multiple Bonding Sites, Mol. Phys. 65,pp.1057-1079,(1988).

[28] Chen. IK. P., Shin. M. S., Kim. H., "Solubility of climbazole and triclocarban in supercritical carbon dioxide: Measurement and correlation", J. Chem. Thermodynamics, 41, 30-34, (2009).

[29] Cheng. K. W., Tang. M., Chen. Y. P., "Solubilities of Benzoin, propyl 4-hydroxybenzoate and mandelic acid in supercritical carbon dioxide", Fluid Phase Equilibria., 201, pp. 79-96, (2002).

[30] Chouai A., Laugier S., Richon D.," Caractérisation des propriétés de base pour les substances pures et les les fractions pétrolières par les réseaux de neurones ", Fluide phase equilibria, 231, pp. 188-196, (2005).

[31] Chrastile. S., "Solubility of solids and liquids in supercritical gases", J. Phy. Chem. 86, p. 3016, (1982).

[32] Coimbra P., Fernandes D., Gil M.H. and de Sousa Hermınio C., 2008b, Solubility of Diflunisal in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data,* 53, (1990–1995).

[33] Constantinou. L., Gani. R., "Group-Contribution Estimation of the Critical Properties of Hydrocarbons", J. AIChE, 40, pp. 1697–1710, (1994).

[34] Davalo. E., Naïrn. P.,"Des Réseaux de Neurones", Eyrolles, 2ème édition, Mars, pp. 1120-1230, (1993).

[35] Del Valle. J. M., Aguilera. J. M., "An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO_2", Ind. Eng. Chem. Res, 27, p. 1551, (1988).

[36] Du. Y., Guo. T. M., "The prediction of gas Hydrates Formation Condition", Acadimic Periodical Press, Beijing, China, 223, p. 486, (1988).

[37] Fausett L, 1994, Fundamentals of Neural Networks—Architectures, Algorithms qnd Applications, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, (1994).

[38] Fedors. R., "A method for estimating both the solubility parameters and molar volume of liquids", Pol. Eng. Sci, 14 (2), pp. 147-154, (1974).

Fernando. G. S., Gaudencio. E., Guadalupe. S. O., Armando. G. S., "High-pressure (vapor + liquid) equilibria in the (nitrogen + n-heptane) system", J. Chem. Thermodynamics, 39, pp. 893–905, (2007).

[39] Fischer M., Jefferies T.M., "Optimization of nicotine extraction from tobacco using supercritical fluid technology with dynamic extraction modelling". Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 5, pp. 1258-1264, (1996).

[40] Galindo. A, Davies. L. A, Gil-Villegas. A, Jackson. G, The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range, Mol. Phys. 93,pp. 241-252,(1998).

[41] Galindo. A, Whitehead. P. J, Jackson. G, A. Burgess. B, "Predicting the phase equilibria of mixtures of hydrogenfluoride with water, difluoromethane (HFC-32) and 1,1,1,2-tetrafluoromethane (HFC-134a) using a simplified SAFT approach, J. Phys. Chem. (1997).

[42] Galindo. A, Whitehead. P. J, Jackson. G, "Predicting the high-pressure phase equilibria of binary aqueous solutions of 1-butanol, n-butoxyehtanol and n-decyl-pentaoxyethylen ether (C10E5) using the SAFT-HS approach, J. Phys. Chem. 100,pp. 6781-6792,(1996) .

[43] Garcia. J, Lugo. L., Fernandez. J., "Phase Equilibria, PVT Behavior, and critical Phenomena in carbon dioxide + n- Alkane Mixtures using PC-SAFT", Ind. Eng. Res, 43, pp. 8345-8353, (2004).

[44] Gasem. K.A.M, Gao. W., Pan. Z., Robinson. R. L., "A modified temperature dependence foe the Ping-Robinson equation of state", Fluid Phase Equilibria, 181, p. 113, (2001)

[45] Gil-Villegas. A, Galindo. A, Whitehead. P. J, Mills. S.J, Jackson. G, Burgess. A. N, "Statistical Associating Fluid Theory for chain molecules with attractive potentials of variable range", J. Chem. Phys. 106,pp. 4168-4186 ,(1997).

[46] Gross. J., Sadowski. G., "Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains", Fluid Phase Equilibria. 168, pp. 183-199, (2000).

[47] Gross. J., Sadowski. G, "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules", Ind. Eng. Chem. Res 40 (2001) 1244-1260.

[48] Gibbons. R. M., Laughton. A. P.,"An Equation of state for polar and non polar substances and Mixtures", J. Chem. S, Faraday Trans, 2, p. 1019, (1984).

[49] Giddings J.C., Myers M.N., McLaren L., Keller R.A., "High-pressure gas chromatography of nonvolatile species. Compressed gas is used to cause migration of intractable solutes". J. Chromat. Science 162 (3849), pp. 67-73, (1968).

[50] Guadalupe. S. O., Gaudencio. E. J, Fernando. G. S., Juan Ramon. A. G., "High-pressure vapour-liquid equilibria in the nitrogene-n-nonane system", J. of Supercritical Fluids, 42, pp. 36-47, (2007).

[51] Hojjati. M., Yamini. Y., Khajeh. M., Vatanara. A., "Solubility of some drugs in supercritical carbon dioxide and representing the solute solubility data with several density-based correlations", J. of Supercritical Fluids, 41, pp. 187-194, (2007).

[52] Joback, K. G., "A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Statistical Techniques", S.M. Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, (1984), Londres

[53] Kabadl V. N., Dannaer. R. P.,"A Modified Soave-Redlich-Kwong Equation state for Water hydrocarbons Phase Equilibria. ", Ind. Chem. Eng. Process. Des. Dev, 24, 537, (1985).

[54] Kazemi. S., Belandria V., Janssen N., Richon D., Peters. Cr.J., Kroon. M.C., Solubilities of Ferrocene and Acetylferrocene in Supercritical Carbon Dioxide, The Journal of Supercritical Fluids , (2012).

[55] Kumar. S. K., Johnston. K. P., "Modelling the solubility of solids in supercritical fluids with density as the independent variable", J. Supercrit. Fluids, 53, pp. 1-15, (1988).

[56] Marrero-Marejo´n, J., Pardillo-Fontdevila. E., "Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions", J. AIChE, pp. 45-615, (1999).

[57] Peng. D.Y., Robinson. D.B., "A new two constant equation of stat", Ind, Eng. Chem. Fundam, 15, pp. 59-64, (1976).

[58] Polishuk. I, "Generalization of SAFT + Cubic equation of state for predicting and correlating thermodynamic properties of heavy organic substances, J supercrit. Fluid. 67,pp. 94-107,(2012).

[59]. Soave. G., "Equilibrium Constant from a Modified Redlich- Kwong Equation state". Chem. Eng. Sci, 56, pp. 1.2/1, (1972).

[60] Spyriouni. T., Krokidis X., Economou I. G., "Thermodynamics of pharmaceuticals: Prediction of solubility in pure and mixed solvents with PC-SAFT", Fluid Phase Equilib. 302,pp. 331-337,(2011).

[61] Wertheim. M. S., "Fluids with highly directional attractive forces: I. Statistical Thermodynamics", J. Stat. Phys, 35, p.19, (1984).

[62]. Wertheim. M. S, "Fluids with highly directional attractive forces:II- Thermodynamic perturbation theory and integral equations", J. Stat. Phys, 35, p.35, (1984).

[63] Wertheim. M. S, "Fluids with highly directional attractive forces:III- Multiple attraction sites", J. Stat. Phys, 42, p.459, (1986).

[64] Winnick, J., Chemical Engineering Thermodynamics, Chapters 11–14, Wiley, (1997).