

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE CONSTANTINE 3**

**FACULTE DE GENIE DES PROCEDES PHARMACEUTIQUES  
DEPARTEMENT DE GENIE PHARMACEUTIQUE**

# **T H E S E**

**Présentée**

**POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE DOCTORAT *ES SCIENCES***

**EN**

**CHIMIE INDUSTRIELLE**

**OPTION : GÉNIE CHIMIQUE**

**Par M<sup>me</sup> LADACI née NASRI loubna**

***CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DES  
SOLIDES DANS LES FLUIDES SUPERCRITIQUES :  
BASE DE DONNÉES ET MODÈLES À BASE DE DENSITÉ***

Soutenue le 10 Avril 2014 devant le Jury :

*M<sup>r</sup> Djebbar K., Professeur, Université Constantine 1*

*Président*

*M<sup>me</sup> Bensaad S., Professeur, Université Constantine 1*

*Directrice de thèse*

*M<sup>r</sup> Korichi M., M C A, Université de Ouargla*

*Examinateur*

*M<sup>r</sup> Chikhi M., M C A, Université Constantine 3*

*Examinateur*

*M<sup>me</sup> Louaer W., M C A, Université Constantine 3*

*Examinatrice*

## *AVANT-PROPOS*

*Au terme de ce travail, il m'est très agréable de remercier, tous ceux qui m'ont aidé dans sa réalisation.*

*Madame S. Bensaad professeur à l'université Constantine 1 a dirigé ces recherches, je tiens à lui exprimer tous mes remerciements pour son soutien et ces judicieux conseils durant ces années.*

*Monsieur Z. Bensetiti vice président de la compagnie Unisignal Inc., Montréal, Canada a également guidé ce travail, et permis son aboutissement. Je tiens à lui manifester toute ma gratitude pour sa disponibilité et ses nombreuses suggestions.*

*Je tiens à remercier Monsieur Djebbar professeur à l'université Constantine 1 pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Aussi je remercie vivement les membres du Jury madame Louaer, monsieur Chikhi de l'université constantine 3 et monsieur Korichi de l'université Kasdi Merbah d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Enfin, je voudrais dédier ce travail à tous les membres de ma famille et en particulier mes parents. La gentillesse, la patience et le soutien de tous les instants dont ils ont fait preuve à mon égard ont été pour moi un encouragement constant.*

*Aussi, je voudrais dédier ce travail a mon mari Ryad qui a toujours cru à ma réussite, et qui m'a soutenu et épaulé du mieux possible et sans relâche tant sur le plan personnel que professionnel.*

*Aux prunelles de mes yeux ...*

*HIBA & LOUAY*

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE  
LA SOLUBILITÉ DES SOLIDES DANS  
LES FLUIDES SUPERCRITIQUES :  
BASE DE DONNÉES ET MODÈLES  
À BASE DE DENSITÉ**

## TABLE DES MATIERES

<b>NOMENCLATURE</b> .....	<b>i</b>
Liste des figures .....	iii
Liste des tableaux.....	iv
<b>CHAPITRE I - ETAT DE L'ART</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1 Les Fluides Supercritiques</b> .....	<b>1</b>
I.1.1 Historique .....	1
I.1.2 Définition .....	4
I.1.3 Propriétés et caractéristiques .....	5
<i>I.1.3.1 Masse volumique</i> .....	6
<i>I.1.3.2 Propriétés de transport: viscosité et diffusivité</i> .....	7
<i>I.1.3.3 Influence de la pression et de la température sur la solubilité</i> .....	8
<i>I.1.3.4 Influence de l'ajout d'un cosolvant</i> .....	9
I.1.4 Applications industrielles .....	10
I.1.5 Conclusion.....	12
<b>I.2 SOLUBILITE DES SOLIDES DANS LES FLUIDES SUPERCRITIQUES</b> .....	<b>13</b>
I.2.1 Introduction .....	13
I.2.2 Modèles théoriques ou semi-empiriques.....	14
<i>I.2.2.1 Modèles basés sur une équation d'état cubique</i> .....	14
<i>I.2.2.2 Modèles basés sur le coefficient d'activité</i> .....	19
I.2.3 Modèles empiriques .....	22
<i>I.2.3.1 Modèles Linéaires <math>y</math> vs <math>\rho</math></i> .....	23
<i>I.2.3.2 Modèles de Pression et de Température basés sur la Densité <math>\rho</math></i> .....	26
I.2.4 Conclusion:.....	28
<b>I.3 OBJECTIFS DU TRAVAIL</b> .....	<b>29</b>
I.3.1 Problématique.....	29
I.3.2 Objectif et Méthodologie .....	30
I.4 Références Bibliographiques.....	32
<b>CHAPITRE II - BASE DE DONNÉES DE SOLUBILITÉ DES SOLIDES DANS LES FLUIDES SUPERCRITIQUES</b> .....	<b>42</b>
<b>II.1 INTRODUCTION</b> .....	<b>43</b>
<b>II.2 ELABORATION DE LA BASE DE DONNÉES</b> .....	<b>44</b>
II.2.1 Systèmes Soluté-Solvant.....	44
<i>II.2.1.1 Soluté Solide</i> .....	44
<i>II.2.1.2 Solvants Supercritiques</i> .....	48
II.2.2 Compilation de la Base de Données .....	48
II.3 Conclusion .....	52

II.4 Références Bibliographiques .....	53
<b>CHAPITRE III - EVALUATION CORRÉLATIVE DES DIFFÉRENTS MODÈLES D'ESTIMATION DE LA SOLUBILITÉ .....</b>	<b>56</b>
III.1 INTRODUCTION.....	57
<b>III.2 FORMES ADIMENSIONNELLES DES MODELES .....</b>	<b>59</b>
III.2.1 Modèles Linéaires $y$ vs $\rho$ .....	59
III.2.2 Modèles de Pression et de Température basés sur la Densité $\rho$ .....	61
III.2.3 Modèles basées sur une équation d'état cubique .....	61
<b>III.3 CAPACITÉS CORRÉLATIVES DES DIFFÉRENTS MODÈLES DE SOLUBILITÉ.....</b>	<b>63</b>
III.3.1 Modèles Linéaires $y$ vs $\rho$ .....	63
<i>III.3.1.1 Analyse Qualitative des Modèles Linéaires <math>y</math> vs <math>\rho</math>.....</i>	<i>63</i>
<i>III.3.1.2 Analyse Quantitative des Modèles Linéaires <math>y</math> vs <math>\rho</math>.....</i>	<i>66</i>
III.3.2 Modèles de Pression et de Température basés sur la Densité $\rho$ .....	70
<i>III.3.2.1 Analyse Quantitative et Qualitative .....</i>	<i>70</i>
III.3.3 Modèle basé sur une équation d'état cubique .....	73
<i>III.3.3.1 Analyse Quantitative et Qualitative .....</i>	<i>73</i>
III.4 Conclusion .....	75
III.5 Références Bibliographiques .....	77
<b>CHAPITRE IV - LE MODÈLE <i>UNIQUAC</i>.....</b>	<b>98</b>
IV.1 INTRODUCTION .....	99
IV.1.1 Le modèle <i>UNIQUAC</i> .....	99
<b>IV.2 DEVELOPPEMENT DU MODELE POUR LE CAS DES FLUIDES SUPERCRITIQUES .....</b>	<b>99</b>
<b>IV.3 CORRELATION DE LA SOLUBILITE PAR LE MODELE <i>UNIQUAC</i> .....</b>	<b>101</b>
<b>IV.4 PREDICTION DE LA SOLUBILITE PAR LE MODELE <i>UNIQUAC</i>.....</b>	<b>104</b>
IV.4.1 Systèmes binaires .....	104
IV.4.2 Systèmes ternaires .....	106
IV.5 Conclusion .....	107
IV.6 Références Bibliographiques .....	108
<b>V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>11717</b>
Résumé .....	1199
Abstract .....	1211
ملخص.....	1233
<b>Travaux Réalisés .....</b>	<b>1244</b>

## NOMENCLATURE

T	Température en K
$T_C$	Température critique en K
$T_m$	Température de fusion en K
P	Pression en bar
$P_C$	Pression critique en bar
V	Volume molaire total ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
Z	Facteur de compressibilité
E	Facteur d'accroissement ( <i>enhancement factor</i> )
M	Masse molaire ( $\text{g/mol}$ )
$\Delta H^f$	Enthalpie molaire de fusion ( $\text{J/mol}$ )
$y_i$	Fraction molaire du constituant $i$ dans la phase supercritique
$v_i$	Volume molaire du constituant $i$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
$f_i$	Fugacité du constituant $i$
$a$	Paramètre d'interaction de l'équation d'état ou paramètre ajustable dans l'équation empirique
$b$	Covolume dans l'équation d'état ou paramètre ajustable dans l'équation empirique
$c_2$	Concentration du soluté solide
$k_{ij}$	Coefficient d'interaction binaire entre les molécules $i$ et $j$
$q$	Paramètre de surface
$r$	Paramètre de volume

### SYMBOLES

$\omega$	Facteur acentrique
$\rho$	Masse volumique ( $\text{mol/cm}^3$ )
$\gamma$	Coefficient d'activité
$\lambda$	Energie d'interaction
$\Lambda$	Paramètre de l'équation de Wilson
$\phi$	Coefficient de fugacité

### INDICES ET EXPOSANTS

s	Soluté solide
---	---------------

## NOMENCLATURE

sub	sublimation
<i>l</i>	Phase liquide
<i>sf</i>	Fluide supercritique
<i>f</i>	fusion
exp	expérimentale
$\infty$	Dilution infinie
<i>i, j</i>	Molécules <i>i</i> et <i>j</i>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> Diagramme de phases du CO <sub>2</sub> .....	4
<b>Figure I.2</b> Isothermes masse volumique - pression pour le CO <sub>2</sub> .....	6
<b>Figure I.3</b> Evolution de la viscosité du CO <sub>2</sub> en fonction de la pression et de la température....	7
<b>Figure I.4</b> Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé solubilisé dans un fluide supercritique .....	8
<b>Figure I.5</b> Solubilité du 2,3-diméthylméthane dans le CO <sub>2</sub> supercritique .....	9
<b>Figure III.1a</b> Variation de $k'$ vs Masse Moléculaire du Soluté - Solvant CO <sub>2</sub> – Équation de Chrastil .....	64
<b>Figure III.1b</b> Variation de $k'$ vs Masse Moléculaire du Soluté - Solvant Éthane - Équation de Chrastil .....	64
<b>Figure III.2a</b> Variation de $k'$ vs Masse Moléculaire du Soluté - Solvant CO <sub>2</sub> - Equation de del Valle-Aguillera .....	65
<b>Figure III.2b</b> Variation de $k'$ vs Masse Moléculaire du Soluté - Solvant Ethane - Equation de del Valle-Aguillera.....	65
<b>Figure III.3.1</b> Histogrammes de comparaison des AARD% des systèmes Soluté-CO <sub>2</sub> : modèles linéaires $y$ vs $\rho$ .....	67
<b>Figure III.3.2</b> Histogrammes de comparaison des AARD% des systèmes Soluté-éthane: modèles linéaires $y$ vs $\rho$ .....	67
<b>Figure III.3.3</b> Histogrammes de comparaison des AARD% des systèmes Soluté-éthylène: modèles linéaires $y$ vs $\rho$ .....	68
<b>Figure III.4.1</b> Histogrammes de comparaison des AARD% des systèmes Soluté-CO <sub>2</sub> : modèles de pression et de température basé sur la densité .....	71
<b>Figure III.4.2</b> Histogrammes de comparaison des AARD% des systèmes Soluté-éthane : modèles de pression et de température basé sur la densité .....	71
<b>Figure III.4.3</b> Histogrammes de comparaison des AARD% des systèmes Soluté-éthylène : modèles de pression et de température basé sur la densité .....	72
<b>Figure III.5.1</b> Histogrammes de comparaison des écarts obtenus par le modèle basé sur l'équation d'état cubique pour les systèmes soluté-éthylène .....	74

<b>Figure III.5.2</b> Histogrammes de comparaison des écarts obtenus par le modèle basé sur l'équation d'état cubique pour les systèmes soluté-éthylène .....	74
<b>Figure III.5.3</b> Histogrammes de comparaison des écarts obtenus par le modèle basé sur l'équation d'état cubique pour les systèmes soluté-éthylène .....	75
<b>Figure IV.1</b> Histogrammes représentant les résultats de la corrélation par le modèle <i>UNIQUAC</i> .....	102
<b>Figure IV.2</b> : Histogrammes de comparaison du modèle <i>UNIQUAC</i> et d'autres modèles pour une famille de Composés Organiques Volatiles (COV) .....	103
<b>Figure IV.3</b> : Histogrammes représentant les écarts obtenus par le modèle <i>UNIQUAC</i> entre <i>AARD%</i> des sets <i>apprentissage</i> et <i>test</i> .....	105
<b>Figure IV.4</b> : $y_{\text{exp}}$ vs $y_{\text{prédite}}$ du 2,6-diméthylnaphtalène mixé au 2,7-diméthylnaphtalène .....	107
<b>Figure IV.5</b> : $y_{\text{exp}}$ vs $y_{\text{prédite}}$ du 2,7-diméthylnaphtalène mixé au 2,6-diméthylnaphtalène .....	107

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> : Quelques substances utilisées comme <i>fluide supercritique</i> .....	5
<b>Tableau I.2</b> : Comparaison entre les propriétés du CO <sub>2</sub> supercritique et celles des gaz et liquides ordinaires.....	6
<b>Tableau II.1</b> : Propriétés thermo physiques des différents solutés solides .....	45
<b>Tableau II.2</b> : Coefficients de l'équation de Clausius-Clapeyron.....	47
<b>Tableau II.3</b> : Propriétés des Solvants Supercritiques.....	48
<b>Tableau II.4</b> : Systèmes Soluté-Solvant.....	49
<b>Tableau II.5</b> : Références bibliographiques des données de solubilité .....	51
<b>Tableau III.1</b> : Identifiants des différents systèmes des histogrammes.....	69
<b>Tableau III.2</b> : Écart minimal et maximal (AARD%) pour les modèles linéaires y vs $\rho$ .....	69
<b>Tableau III.3</b> : Écart minimal et maximal (AARD%) pour les modèles de pression et de température basés sur la densité .....	72
<b>Tableau III.4</b> : Écart minimal et maximal (AARD%) pour le modèle basé sur l'équation d'état modifiée.....	75
<b>Tableau AIII.1</b> : Résultats de la régression des données par les modèles linéaires y vs $\rho$ .....	79
<b>Tableau AIII.2</b> : Résultats de la régression des données par les modèles de pression et de température basés sur la densité .....	88
<b>Tableau AIII.3</b> : Résultats de la régression des données par le modèle basé sur l'équation d'état modifiée.....	96
<b>Tableau AIV.1</b> : Résultats de la corrélation par le modèle <i>UNIQUAC</i> .....	108
<b>Tableau AIV.2</b> : Résultats de la prédiction par le modèle <i>UNIQUAC</i> .....	113
<b>Tableau AIV.3</b> : Résultats de la prédiction de la solubilité des solutés considérés dans les systèmes ternaires par le modèle <i>UNIQUAC</i> .....	114

# **CHAPITRE I**

## **ETAT DE L'ART**

## I.1 Les Fluides Supercritiques

Le développement de nouvelles technologies de séparation dans l'industrie chimique, pharmaceutique, cosmétique et alimentaire est lié aux exigences pour la protection de l'environnement, la santé publique et au besoin de minimiser la consommation énergétique des procédés. Par exemple, l'utilisation des solvants organiques pour le traitement des matières végétales est soumise à des restrictions de plus en plus fortes, visant à assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement, contre les risques que peuvent poser les produits chimiques. Ces restrictions sont particulièrement importantes dans le domaine de l'industrie alimentaire, pour laquelle il devient urgent de proposer des substances alternatives aux solvants organiques traditionnellement utilisés dans les procédés d'extraction ou de purification de la matière végétale. L'extraction par fluide supercritique et plus particulièrement par le CO<sub>2</sub> supercritique a été introduite comme alternative à ces procédés d'extraction par solvants [1].

Les fluides supercritiques sont des solvants puissants avec des propriétés uniques. Ils ont un potentiel important d'application dans un grand nombre de procédés d'extraction [2].

L'intérêt majeur des fluides supercritiques réside dans leurs propriétés physico-chimiques qui permettent la possibilité d'être modulé et ajusté continûment de l'état gazeux à l'état liquide. Dans la partie suivante nous présenterons les différentes caractéristiques des fluides supercritiques et plus particulièrement celles du dioxyde de carbone supercritique.

### I.1.1 Historique

Les premières observations sur l'intérêt des fluides supercritiques remontent aux travaux de Hannay et Hogarth [3, 4] il y a plus de 100 ans, travaux qui reposaient sur la constatation que des fluides dans ces conditions de température et de pression étaient souvent d'excellents solvants, de la même manière que des liquides normaux.

En se basant sur les pressions de vapeur, ces chercheurs étudièrent les solubilités de différents sels (KBr, CoCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>,...) dans de l'éthanol supercritique, et observèrent qu'elles étaient plus fortes que celles attendues. Ils notèrent également qu'à une température donnée, les solubilités augmentaient avec la pression, mais qu'à une pression donnée, l'effet de la température était plus complexe.

En 1881, Poynting [5] montra théoriquement que la tendance à s'échapper" (aujourd'hui appelée fugacité) de molécules d'une phase de composition donnée à une température donnée augmentait proportionnellement avec la pression appliquée sur cette phase.

Une conséquence de cet effet "Poynting" est que même en l'absence d'interactions en phase gazeuse, la fraction molaire d'un composé solide exposé à un gaz comprimé (appelé aujourd'hui fluide supercritique) sera supérieure à celle prédite par la loi de Dalton. L'importance de la publication de Poynting n'apparut pas immédiatement aux chercheurs étudiant l'extraction gazeuse, probablement parce qu'elle concernait à l'origine la dépendance des points de fusion vis-à-vis de la pression.

En 1881, Ramsay [6] solubilisa de l'éosine dans du dioxyde de carbone supercritique.

Cailletet et Coloradeau [7] montrèrent que l'iode pouvait se dissoudre dans ce même solvant, mais ils attribuèrent cette solubilité à la présence de petites quantités d'une phase semblable à un liquide dans les conditions de travail.

Villard [8] répéta l'expérience, et conclut qu'il s'agissait en fait d'un véritable exemple de solubilité d'un solide dans un gaz.

Alors que le travail de Hanay et Hogarth se confinait à l'extraction de solides, Kuenen [9,10] postérieurement observa des effets similaires avec des liquides au contact de gaz comprimés.

Il effectua des tests isothermes sur des mélanges de deux phases fluides, constitués d'un composé lourd qui était en dessous de sa température critique, mélangé à un composé plus léger (ou solvant) qui était au-dessus de sa température critique.

Il constata que, en augmentant la pression, à des températures s'étendant dans un domaine limité au-dessus de la température critique de l'extractant, la phase lourde était complètement dissoute. En outre, cette phase lourde pouvait être reprecipitée à température constante en baissant la pression. Il nomma ce dernier phénomène "condensation rétrograde du premier ordre".

Il montra également qu'il était quelquefois possible de précipiter de nouveau la phase lourde en augmentant la température à pression constante, phénomène qu'il nomma "condensation rétrograde du second ordre".

La plupart des systèmes fluides étudiés à cette époque par Kuenen et d'autres chercheurs consistait en un soluté relativement volatil à une température en dessous de sa température critique au contact d'un extractant supercritique. Malgré cette limitation, Kuenen et ses contemporains découvrirent de nombreux types de comportement de phase entre 1890 et la première guerre mondiale. Les systèmes étudiés incluaient l'éthane, le méthanol, le propane, le 1-butanol, le dioxyde de carbone, le nitrobenzène, le 2-nitrophenol, l'eau, le dioxyde de soufre,...

Ces travaux donnèrent lieu à la publication de trois livres, les auteurs étant respectivement J.D. Van der Waals [11], J.P. Kuenen [10] et H.W.B. Roozeboom [12]. Vers 1910, ces études parurent vouées à l'oubli, et seulement quelques recherches isolées continuèrent.

L'intérêt général sur les effets de l'extraction par fluide supercritique fut de nouveau stimulé dans le second quart du dernier siècle, avec la croissance des industries chimiques, particulièrement celles du gaz naturel et du pétrole.

Différents phénomènes comme la condensation rétrograde et l'existence d'hydrates gazeux furent redécouverts à cette époque par des ingénieurs du pétrole.

L'existence de condensation rétrograde fut montrée au niveau de certains gisements pétrolifères en exploitation, riches en méthane. Les réservoirs contenaient des hydrocarbures lourds en solution dans du méthane comprimé, et d'autres hydrocarbures légers. Si la pression du réservoir baissait pendant la production, les hydrocarbures lourds se démixaient de la solution (et étaient en pratique perdus). Pour prévenir cela, un gaz était injecté dans le gisement pour maintenir la pression du réservoir. Ceci peut être regardé comme la première application pratique des connaissances sur le pouvoir solvant des gaz comprimés.

Quelques études de solubilité sur des solvants subcritiques furent également effectuées dans la période 1924-60 (généralement dans du dioxyde de carbone liquide).

Quinn [13,14], par exemple, détermina les solubilités d'huile lubrifiante, de l'iode et du naphthalène dans le dioxyde de carbone liquide.

Francis [15], au début des années 50, se mena à bien d'importantes études pour déterminer les possibilités d'utilisation du dioxyde de carbone liquide comme solvant d'extraction. Dans ce contexte, il calcula la solubilité dans ce solvant de 261 autres composés à 25°C. Il publia également des graphiques triangulaires pour 464 systèmes ternaires incluant le dioxyde de carbone liquide.

Un développement industriel important au milieu des années 40 fut l'utilisation de propane comprimé pour le désasphaltage du pétrole. Ceci est probablement le plus vieil exemple de l'utilisation commerciale d'un solvant proche-critique dans un but de purification.

Le seul autre procédé mis en utilisation dans la période 1924-1960 fut le procédé Solexol pour la purification d'huiles végétales et de poisson en utilisant du propane comprimé. En 1952, cinq équipements commerciaux Solexol étaient en service.

Cependant, ce n'est pas avant 1960 qu'un effort concerté fut fait pour développer des procédés de purification basés spécifiquement sur le pouvoir solvant des fluides supercritiques. Le travail de Zosel [16] au "Max Planck Institut für kohlenforschung" fit beaucoup pour ouvrir la voie à cette époque. Le reste est de l'histoire récente [17].

## I.1.2 Définition

D'un point de vue physique, le phénomène *supercritique* peut être expliqué de la manière suivante : lorsque deux molécules d'un fluide se rapprochent à une température telle que leur vitesse relative est faible, les forces d'attraction agissent pour créer une association temporaire de ces molécules. Si la masse volumique du fluide est suffisamment importante (c'est-à-dire si la pression est suffisamment élevée), la condensation sera possible. Au contraire, si la température, et donc la vitesse relative, sont élevées, les forces d'attraction entre molécules seront trop faibles par rapport à la vitesse et la condensation ne se produira pas. Ainsi, pour chaque substance, il existe une température appelée *température critique* au-dessous de laquelle la condensation du liquide est possible mais au-dessus de laquelle cette transformation n'est plus possible. Au-dessus de la température critique la substance n'existe plus en tant que liquide ou gaz, mais plutôt comme un fluide. Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois par le Baron Charles Cagnard de La Tour en 1822 [18]. Le domaine supercritique est défini quand la température et la pression de la substance dépassent leurs valeurs critiques.

Sur le diagramme de phases d'un corps pur, le point critique est définie par sa température et sa pression critique et prend des valeurs particulières pour chaque substance. L'exemple d'un diagramme de phases est pris du web et est présenté sur la Figure I.1

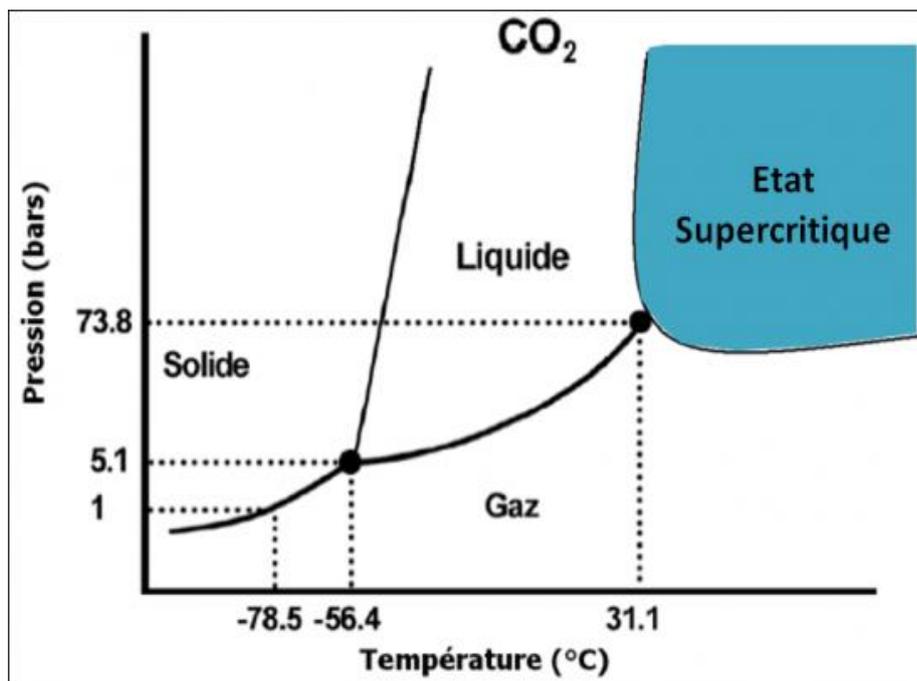


Figure I.1 Diagramme de phases du CO<sub>2</sub>

Sur la Figure I.1, on distingue les zones où la substance existe sous forme de solide, de liquide ou de gaz. Les courbes représentent la zone de coexistence entre deux phases. Au point triple (-56,4°C; 5,1bar) les trois phases coexistent. Si on augmente la température et la pression à partir du point triple, on se déplace vers le haut sur la courbe liquide-gaz. Le liquide devient moins dense à cause de l'expansion thermique et la vapeur devient plus dense à cause de l'augmentation de la pression. Finalement, au point critique, les masses volumiques des deux phases deviennent identiques, on ne distingue plus le gaz et le liquide. Au-delà de ce point les substances existent sous forme d'une seule phase, *le fluide supercritique*.

**Tableau I.1** Quelques substances utilisées comme *fluide supercritique*

<i>Substance</i>	<i>T<sub>c</sub> (K)</i>	<i>P<sub>c</sub> (MPa)</i>
Dioxyde de carbone	304	7.4
Eau	647	22.1
Ethane	305	4.9
Ethene	282	5.0
Propane	370	4.3
Xenon	290	5.8
Ammoniaque	406	11.4
Fluoroform	299	4.9

### I.1.3 Propriétés et caractéristiques

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

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).

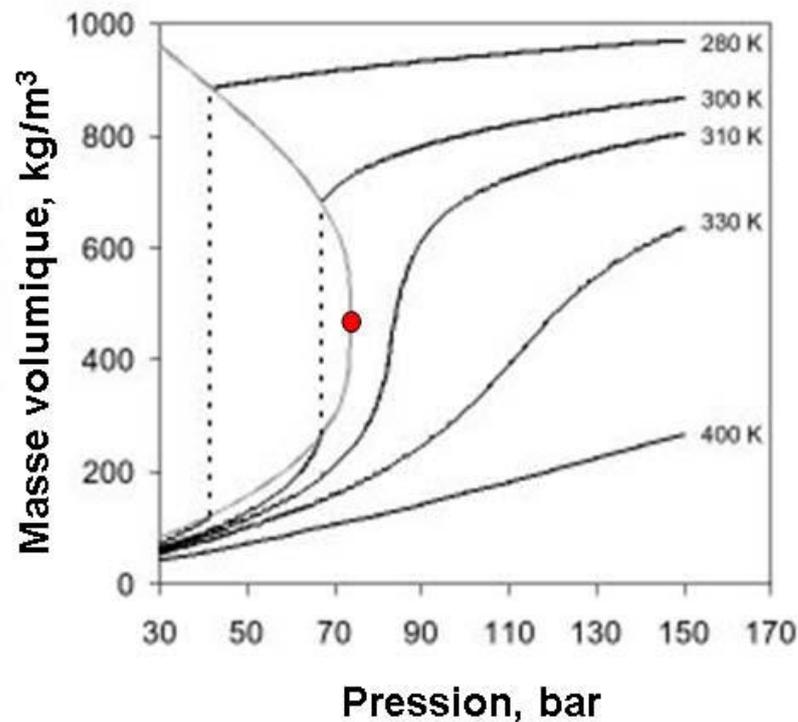
Enfin, les fluides supercritiques présentent une particularité du point de vue de l'importante variabilité de leurs propriétés *autour du point critique* comme la masse volumique, la densité, la solubilité, la viscosité et le facteur de compressibilité, qui sont très sensibles aux variations de pression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

**Tableau I.2.** Comparaison entre les propriétés du CO<sub>2</sub> supercritique et celles des gaz et liquides ordinaires [19]

		Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosité (g/cm s)	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)
<b>Gaz</b>		(0.1-2) 10 <sup>-3</sup>	(1-3) 10 <sup>-4</sup>	0.1-0.4
<b>CO<sub>2</sub> supercritique</b>	T <sub>c</sub> , P <sub>c</sub>	0.47	3×10 <sup>-4</sup>	7×10 <sup>-4</sup>
	T <sub>c</sub> , 6P <sub>c</sub>	1.0	1×10 <sup>-3</sup>	2×10 <sup>-4</sup>
<b>Liquides</b>		0.6-1.6	(0.2-3) 10 <sup>-2</sup>	(0.2-2) 10 <sup>-5</sup>

### 1.1.3.1 Masse volumique

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

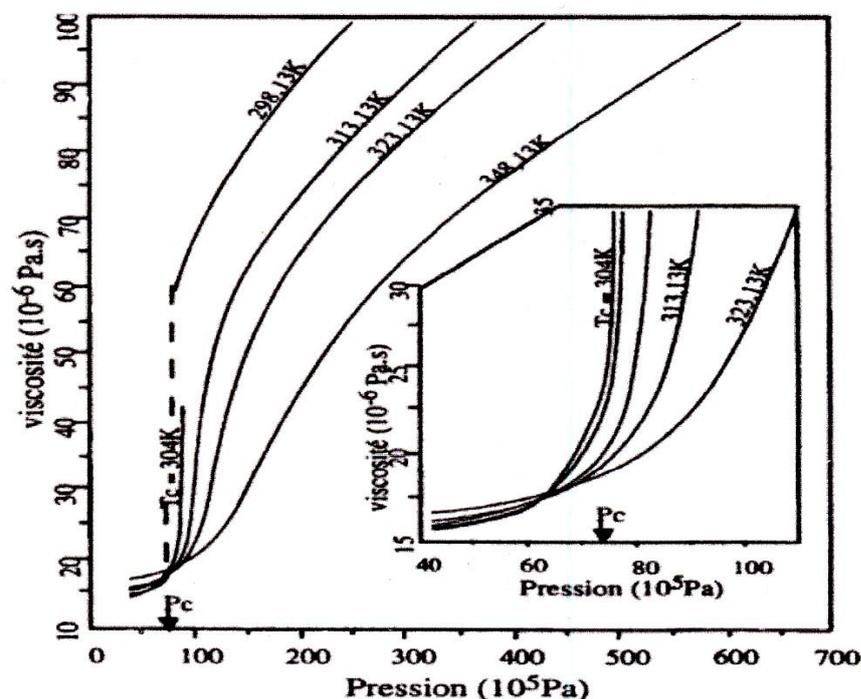


**Figure I.2** Isothermes masse volumique - pression pour le CO<sub>2</sub>

### I.1.3.2 Propriétés de transport: viscosité et diffusivité

La viscosité des fluides supercritiques est du même ordre de grandeur que celle des gaz mais plus faible que celle des liquides (Tableau I.2). 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  $P > P_c$ ) (Figure I.3).

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 des 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.

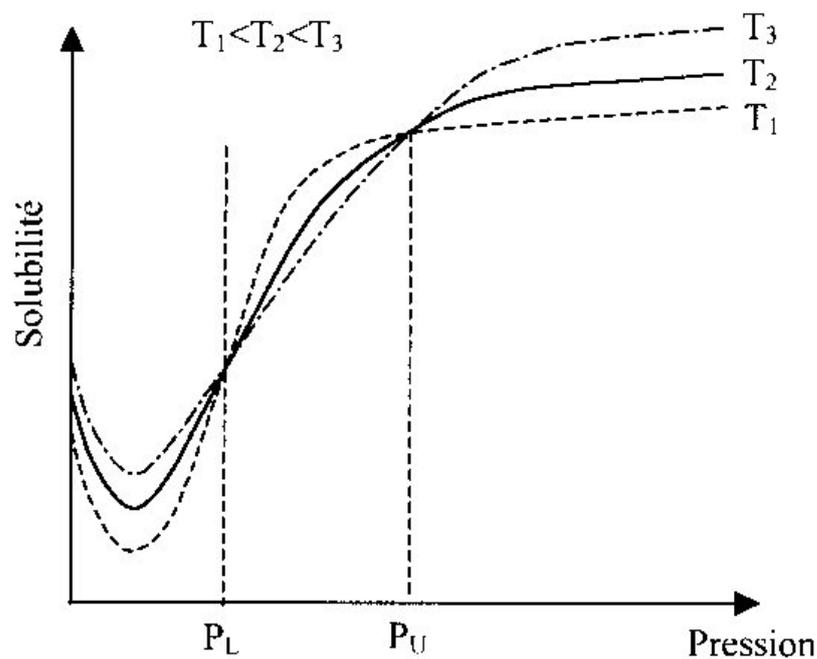


**Figure I.3** Evolution de la viscosité du  $\text{CO}_2$  en fonction de la pression et de la température

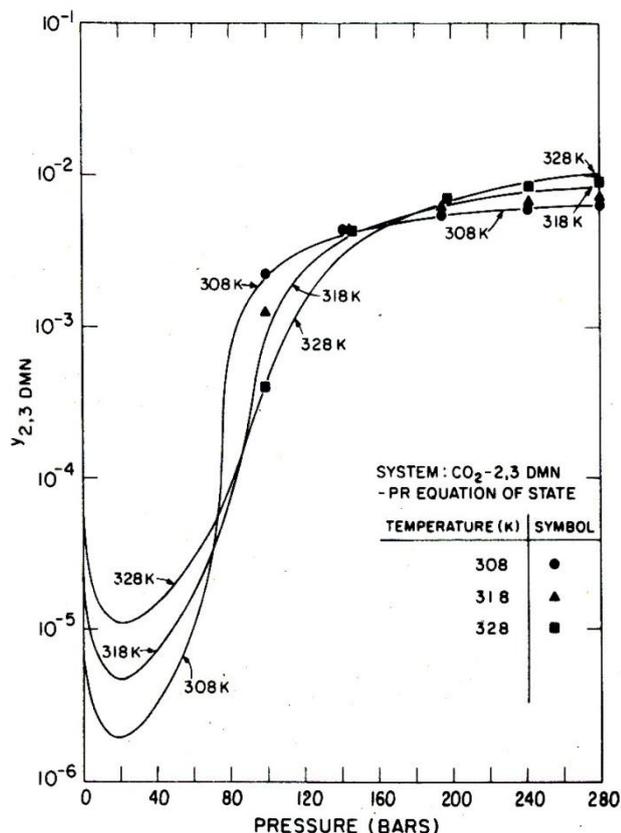
### 1.1.3.3 Influence de la pression et de la température sur la solubilité

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 et I.5). 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.

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.



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



**Figure I.5** Solubilité du 2,3-diméthylméthane dans le CO<sub>2</sub> supercritique [20]

#### 1.1.3.4 Influence de l'ajout d'un cosolvant

Les solubilités des solides, souvent les molécules lourdes et complexes dans les fluides supercritiques purs sont très basses, ainsi l'ajout d'un co-solvant est requis pour augmenter la solubilité. Un co-solvant, également appelé entraîneur ou modificateur, 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% [21]. Il sert à modifier le comportement thermodynamique et à améliorer la solubilité et la sélectivité des composés. L'ajout d'un co-solvant influe sur la solubilité du soluté mais également sur la variation de la masse volumique du fluide supercritique [22, 23]. 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. D'autre part, l'ajout de co-solvant 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 co-solvants apolaires ont indistinctement une affinité avec les solutés

polaires et apolaires, contrairement aux co-solvants polaires qui ont principalement une affinité avec les solutés polaires et relativement peu avec les solutés apolaires. En outre, il se peut que le co-solvant ait une affinité particulière avec le fluide supercritique, qui se caractérise également par la formation d'amas de molécules avec ce dernier.

### **I.1.4 Applications industrielles**

L'utilisation des fluides supercritiques présente un large spectre de potentialités dans de nombreux domaines d'activités. Elle peut remplacer les traitements utilisant des solvants liquides qui malgré leur efficacité possèdent une répercussion négative sur l'environnement, tel que les solvants à base d'hydrocarbures et des solvants halogénés. Les fluides supercritiques sont utilisés dans des procédés d'applications impliquant la présence des deux phases liquide et solide. Ces phases peuvent être pures ou formées de mélanges de constituants liquides et/ou solides. Sans en diminuer l'importance de l'utilisation des fluides supercritiques dans le domaine d'extraction des liquides, on se penchera dans notre travail à leur application pour l'extraction de la matière solide. Parmi les applications de la technologie des fluides supercritiques on peut citer l'extraction, la chromatographie, la réaction chimique, l'imprégnation de solides, la micro-encapsulation, la génération de solides divisés et trouve ses applications dans les industries agroalimentaires, pétrochimiques, textiles et pharmaceutiques.

Pour démontrer l'importance de l'utilisation des fluides supercritiques pour l'extraction de la matière solide, on peut classer d'une façon non exhaustive les différentes applications par secteur industriel comme suit :

**L'agro-alimentaire** : l'extraction de la caféine des grains de café [28-30] est la plus célèbre. Elle permet de réduire le pourcentage de caféine d'une valeur comprise entre 0,7 et 3% à un taux final de 0,02% et ce, sans extraire les composés conférant l'arôme. A côté de cette application, on trouve de nombreux exemples de l'extraction de substances naturelles d'intérêt biologique: l'extraction de la nicotine [31-32], de la digoxine [33], du paclitaxel [34-35], de la coronaridine et de la voacangine [36], de l'artémisinine [37], de l'acétate d'aurentiamide [38], de la vinblastine [39], du parthénolide [40], de la cocaïne [41], de la tagitinine C [42], des pyréthrin[43],...

Les fluides supercritiques sont utilisés également dans l'extraction de colorants naturels [44-45], d'antioxydants [46-47], d'acides gras polyinsaturés [48-49], pour la production de

boissons sans alcool [50-52], de denrées alimentaires délipidées [53-54], de bouchons en liège traités (élimination de la molécule de trichloroanisole) [55]...

Le domaine des arômes et parfums est un secteur offrant également un large éventail d'applications. On trouve désormais des installations de capacité moyenne permettant de produire des extraits (jasmin, rose, vanille, citron, eucalyptus, bergamote, romarin, thym, paprika, poivre, ...) de qualité supérieure et exempts de toutes traces de solvant [56-59].

**L'industrie textile :** Dans l'industrie textile, le procédé de teinture conventionnel des fibres polymériques rejette une large quantité d'eau usée contenant des additifs chimiques (agents de dispersion, surfactants, etc.). Dans ce procédé l'eau est devenue la cible principale pour prévenir la pollution dans différents types d'industries. Le procédé de teinture utilisant un fluide supercritique et notamment le gaz carbonique est devenu une alternative au procédé conventionnel qui utilise beaucoup d'eau [60].

**L'industrie pharmaceutique :** Au début des années quatre-vingt les procédés de génération de particules par voie supercritique ont eu lieu [61], principalement pour des applications pharmaceutiques de par leurs capacités à générer des particules de faible taille et de distribution resserrée, de surface spécifique élevée et dont on peut contrôler la morphologie et le polymorphisme [62]. Le but étant de réduire la taille des particules afin d'améliorer l'absorption d'un principe actif tout en diminuant sa concentration afin de limiter les effets secondaires indésirables. C'est le cas de certains principes actifs comme la Griséofulvine [63] et certains médicaments comme les stéroïdes [64].

D'autres travaux peuvent être cités aussi sans être exhaustifs: séparation des isomères (ortho, méta et para) d'aromatiques solides [65], solubilités des mélanges solides dans le CO<sub>2</sub> supercritique [66], extraction des métaux des solutions aqueuses et des déchets contaminés par utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique [67,68], extraction de pesticides et herbicides des sols [69], solubilité des antibiotiques [70] et des colorants [71-73] dans le CO<sub>2</sub> supercritique...

*Pour maximiser les performances, réduire les couts opérationnels et l'impact sur l'environnement, ainsi que pour développer et améliorer chacun de ces procédés d'application des fluides supercritiques, il est crucial de connaître les données de solubilité des solides dans ces fluides. La connaissance de cette solubilité est importante et nécessaire pour le bon développement et la conception des équipements des procédés d'extraction utilisant les fluides supercritiques.*

### **I.1.5 Conclusion**

En résumé, cette partie présente l’historique de l’extraction par fluide supercritique, les avantages des fluides supercritiques par rapport aux solvants liquides conventionnels, et elle décrit les différents aspects des équilibres fluides supercritiques centrés sur le problème de solubilité. Aussi discuté l’importance de l’utilisation des fluides supercritiques pour l’extraction des solides à travers différentes applications industrielles, et de la connaissance de la solubilité de ces solides dans les fluides supercritiques.

La partie suivante sera consacrée aux différents modèles utilisés dans la littérature pour la corrélation et/ou la prédiction de la solubilité dans les fluides supercritiques et qui sont issus de différentes approches thermodynamiques.

## I.2 SOLUBILITE DES SOLIDES DANS LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

### I.2.1 Introduction

L'avènement de l'extraction supercritique a été salué par les chercheurs comme une solution pour bon nombre de problèmes de séparation. Les concepteurs par contre, ont été appréhensifs concernant le coût élevé associé aux problèmes de sécurité à la fois de la haute pression et (quelques fois) des solvants inflammables.

En réalité, l'extraction par un fluide supercritique n'est ni une panacée ni un danger. Mais elle a souvent semblé être une solution à différents problèmes de recherche. Cependant, l'application réelle et répandue de l'extraction supercritique est fortement dépendante de l'habileté des chercheurs à *modeler et à prédire* l'équilibre des phases dans les systèmes complexes présentés. C'est seulement dans ce cas que les concepteurs pourront choisir les situations où ce processus unique peut réaliser son plein avantage économique, comme ils seront aussi en mesure d'identifier et de rejeter la plupart des projets *spéculatifs* de faible rendement économique sur la base de la conception des procédés valides et des études de faisabilité économique. Ainsi, l'ouverture de ces portes pour l'extraction supercritique nécessite le développement de modèles prédictifs fiables, polyvalents et fondés sur des bases théoriques. Le point clé pour la conception des équipements des différents procédés et pour la sélection des conditions opératoire est la *solubilité à l'équilibre* [2].

La solubilité d'un soluté dans un fluide supercritique est la propriété thermo physique la plus importante à déterminer et à modéliser comme première étape pour développer n'importe quelle application des fluides supercritiques [2, 25]. Du moment que l'approche expérimentale consomme beaucoup de temps pour établir les équilibres de phase et la fiabilité des résultats dépend énormément sur la pureté des échantillons et des techniques expérimentales utilisées [27], il est d'un intérêt considérable d'utiliser la *modélisation mathématique* pour décrire l'équilibre des phases.

La modélisation mathématique est une approche rationnelle ouvrant la possibilité d'analyser les résultats expérimentaux et, si elle est réussit, d'obtenir par simulation des indications pour des systèmes différents des systèmes expérimentaux. La modélisation est également utile en cas de passage de l'échelle laboratoire à une échelle plus grande (pilote ou industrielle). Tout

cela rend la modélisation mathématique intéressante, ce qui, dans le cas de l'extraction supercritique se reflète aux travers des nombreuses tentatives présentées dans la littérature.

Généralement, le but des différents efforts de modélisation est de *corrél*er les données existantes et d'essayer de *prédire* l'équilibre de phase dans les régions où les résultats expérimentaux ne sont pas disponibles. Les modèles de corrélation contiennent souvent beaucoup de paramètres ajustables, différentes bases théoriques et doivent parvenir à représenter les données avec une certaine précision. Inversement, les modèles développés pour la prédiction tentent de minimiser le nombre de paramètres et de les relier fermement au phénomène physique réel tout en maintenant la justification théorique pour la forme de l'équation [2].

Différentes équations ont été présentées pour la modélisation mathématique de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques. On pourrait les classer en deux groupes: théoriques ou semi-empiriques (comme les modèles basés sur les équations d'état) et empiriques (comme ceux basés sur la densité du fluide supercritique). Chaque groupe a ses propres inconvénients et avantages, plus de détails seront présentés dans les paragraphes suivants.

Dans ce qui suivra on considère que:

1. pour les systèmes solide-fluide supercritique, deux phases coexistent : une phase solide (*s*) et une phase fluide supercritique (*fs*) constituée d'un mélange solide qui est le soluté et fluide supercritique qui est le solvant;
2. la solubilité du solvant ou fluide supercritique dans la phase solide est négligeable, par conséquent on pourrait considérer cette dernière comme étant une phase solide pur;
3. on est en présence d'un mélange binaire ou on dénotera par '1' le solvant ou le fluide supercritique et '2' le soluté ou le solide.

## **I.2.2 Modèles théoriques ou semi-empiriques**

### ***I.2.2.1 Modèles basés sur une équation d'état cubique***

Les équations d'état représentent une expression mathématique reliant la température, la pression, le volume occupé et la quantité de matière pour un corps purs ou un mélange. Elles représentent le moyen de base pour la prédiction des équilibres des phases par utilisation d'approche thermodynamique.

Pour pouvoir utiliser les équations d'état dans le cas de l'extraction supercritique, la phase supercritique est considéré comme étant une phase gazeuse à haute pression en équilibre avec la phase solide pur. L'équilibre entre ces deux phases est alors calculé à partir de la condition d'égalité des fugacités de chaque constituant dans chacune des phases. Par conséquent la condition d'équilibre du soluté solide s'écrit comme suit:

$$f_2^s = f_2^{sf} \quad (I.1)$$

Où  $f_2$  est la fugacité du soluté solide dans la phase solide ( $s$ ) et la phase fluide supercritique ( $fs$ ). La phase solide étant considérée comme pure, on a  $f_2^s = f_2^{os}$  où  $f_2^{os}$  est la fugacité du soluté solide pur et exprimée comme suit:

$$f_2^{os} = P_2^{sub} \Phi_2^{sub} \exp \left[ \int_{P_2^{sub}}^P \left( \frac{v_2^{os}}{RT} \right) dP \right] \quad (I.2)$$

Où  $P_2^{sub}$  est la pression de sublimation du solide pur à la température du système,  $v_2^{os}$  le volume molaire du solide pur,  $\Phi_2^{sub}$  son coefficient de fugacité à la température  $T$  et la pression  $P_2^{sub}$  et est égale à 1. L'équation (I.2) pourrait s'écrire après intégration comme suit:

$$f_2^{os} = P_2^{sub} \exp \left[ v_2^{os} \frac{P - P_2^{sub}}{RT} \right] \quad (I.3)$$

D'autre part la fugacité du solide dans la phase fluide supercritique est donnée par la relation suivante:

$$f_2^s = y_2 \Phi_2^{fs} P \quad (I.4)$$

Où  $y_2$  est la fraction molaire du soluté solide dans la phase supercritique ( $fs$ ) et représentant sa solubilité,  $\Phi_2^{fs}$  représente son coefficient de fugacité dans cette phase, et  $P$  la pression du système. Le coefficient de fugacité  $\Phi_2^{fs}$  est calculé à partir de la relation thermodynamique suivante:

$$\ln \Phi_2^{fs} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_2} \right)_{T,V,n_1} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (I.5)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $V$  est le volume total du système, et  $Z$  est le facteur de compressibilité.

En combinant les équations (I.1), (I.3) et (I.4), la solubilité d'un solide dans la phase supercritique pourrait être calculée alors à partir de l'équation suivante:

$$y_2 = \left( \frac{P_2^{sub}}{P} \right) \frac{\exp \left( \frac{v_2^{os}}{RT} (P - P_2^{sub}) \right)}{\Phi_2^{fs}} \quad (I.6)$$

Le coefficient de fugacité  $\Phi_2^{fs}$  est déterminé à partir d'une équation d'état à travers le calcul du terme  $\frac{\partial P}{\partial n_2}$  et du coefficient de compressibilité  $Z$  dans l'équation (I.5). L'équation

(I.6) pourrait être écrite en terme de facteur d'accroissement  $E$  défini comme une mesure adimensionnelle du pouvoir solvant. Il est décrit par le rapport entre la solubilité actuelle et la solubilité idéale du soluté, c'est-à-dire celle calculée par la loi des gaz parfaits ( $P_2^{sub}/P$ ) [79]. Le facteur d'accroissement est donné alors par la relation suivante:

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

Dans la littérature, il existe plusieurs équations d'état modifiées basées toutes sur la première et célèbre équation d'état proposée par van der Waals en 1873. Un grand nombre d'études a été effectuée sur l'utilisation de différentes équations d'état pour l'estimation et la prédiction de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques [86,92]. Parmi plusieurs, l'équation la plus utilisée pour calculer cette solubilité est celle de Peng Robinson (PR-EOS) donnée par l'équation suivante:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (\text{I.8})$$

Où  $a$  est le paramètre décrivant l'interaction entre les molécules du solvant (fluide supercritique) et le soluté solide, et  $b$  le paramètre décrivant le covolume et les répulsions entre ces molécules.

L'estimation des paramètres  $a$  et  $b$  nécessitent la connaissance des propriétés critiques du soluté solide et du solvant. Dans le cas de l'équation d'état de Peng-Robinson les valeurs de  $a$  et  $b$  pour un corps pur sont exprimés par les équations suivantes:

$$a_i = 0.4572R^2T_{ci}^2/P_{ci} [1 + (0.3746 + 1.5423\omega_i - 0.2699\omega_i^2)(1 - (T/T_{ci})^{0.5})]^2 \quad (\text{I.9})$$

$$b_i = 0.07780 RT_{ci}/P_{ci} \quad (\text{I.10})$$

Les termes  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$  désignent la température critique, la pression critique, et le facteur acentrique du constituant pur.

Dans le cas d'un mélange, les deux termes  $a$  et  $b$  s'expriment en fonction de ceux des corps purs pondérés par les fractions molaires, suivant des lois appelées *règles de mélange*. Parmi ces règles on peut citer à titre d'exemple celle de van der Waals, considérée comme la plus classique et la plus souvent mentionnée dans la littérature. Elle est définie par:

$$a = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j a_{ij} \quad (\text{I.11})$$

$$b = \sum_{i=1}^2 y_i b_i \quad (\text{I.12})$$

Dans le cas d'un mélange binaire, le terme  $a_{12}$  est exprimé par la relation suivante:

$$a_{12} = \sqrt{a_{11}a_{22}}(1 - k_{12}) \quad (\text{I.13})$$

Où  $a_{12}=a_{21}$ ,  $a_{11}=a_1$ ,  $a_{22}=a_2$ .

$k_{12}$  est défini comme le coefficient d'interaction binaire entre le soluté et le solvant. Il est considéré comme un paramètre ajustable et sa valeur est caractéristique de chaque mélange binaire.

Les équations (I.11) et (I.12) pourraient s'écrire alors comme suit:

$$a = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 \sqrt{a_{11} a_{22}} (1 - k_{12}) + y_2^2 a_2 \quad (\text{I.14})$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 \quad (\text{I.15})$$

$a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  et  $b_2$  sont calculés à partir des équations (I.9) et (I.10) respectivement.

Il faut bien mentionner que malgré leur puissance et caractéristique prédictive, l'utilisation des équations d'état pour le calcul des équilibres solide-fluide supercritique et ainsi la prédiction de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques présentent certains inconvénients et limitations, qui peuvent être lister comme suit:

- Les équations (I.6), (I.9) et (I.10) démontrent clairement la nécessité de la connaissance des propriétés physicochimiques du solide et du solvant purs pour pouvoir estimer la solubilité. Ces propriétés sont la température critique, la pression critique du solide et du solvant purs, ainsi que la pression de sublimation et le volume molaire du solide pur. Étant donné que la majorité des solides ciblés par l'extraction supercritique sont des molécules organiques complexes et lourdes (faiblement volatiles), leurs propriétés physiques ne peuvent pas être déterminées expérimentalement et ne sont pas disponibles dans la littérature dans la plupart des cas. Ces propriétés sont alors estimées numériquement par des équations empiriques ou des modèles basés sur les méthodes de contribution de groupes. Les valeurs numériques obtenues par ces méthodes lorsqu'incorporées dans les équations d'état peuvent affecter considérablement les prédictions de la solubilité. Par exemple, Garnier *et al* [87] ont étudié l'effet de plusieurs valeurs numériques estimées ou collectées dans la littérature de la pression de sublimation sur la prédiction de la solubilité par des modèles thermodynamiques basés sur des équations d'état cubiques. Les auteurs ont noté l'existence d'importantes déviations entre les solubilités calculées et expérimentales qui sont dues à des erreurs des valeurs de la pression de sublimation utilisée. Utilisant les données de solubilité de 21 systèmes

d'hydrocarbure dans du CO<sub>2</sub> supercritique, ils ont trouvé que le pourcentage d'erreur moyenne était compris entre 15.3% et 35.1%. D'autre part, Vafai *et al.* [95] ont souligné l'importance d'utiliser des valeurs *précises* du volume molaire du solide pour la modélisation de l'équilibre solide-fluide supercritique. Ils ont trouvé qu'une erreur de 11% dans la valeur du volume molaire  $v_2^{os}$  du naphthalène entraînait une erreur de 21% sur le facteur d'accroissement  $E$  à 40MPa et 310K.

- Plusieurs chercheurs ont mentionné que la sélection des règles de mélange est beaucoup plus importante que l'équation d'état elle-même [88,89], et qu'une équation d'état cubique avec des règles de mélange traditionnelles de van der Waals ne peut donner une bonne prédiction de la solubilité. Cependant, il a été reporté par Zhong et Masuoka [85] que l'utilisation des règles de mélange complexes n'améliore pas la précision des prédictions des équations. Ashour *et al.* [86] ont examiné l'effet de différentes équations d'état couplées à plusieurs règles de mélange sur l'estimation de la solubilité pour différents systèmes soluté solide-fluide supercritique. Ils ont montré dans leur étude que l'incorporation de paramètres additionnels aux différentes équations d'état examinées n'améliore pas les prédictions pour certains systèmes. Ils ont aussi conclu que pour développer de nouvelles règles de mélange applicables aux fluides supercritiques, il est nécessaire de comprendre d'une façon adéquate le comportement de phase et les interactions moléculaires entre le soluté et le solvant pour une meilleure modélisation thermodynamique.
- L'incorporation des règles de mélange simples à complexes dans les équations d'état modifient leur forme théorique et les rendent de plus en plus empiriques. Par conséquent, les équations d'état sont décrites par des équations mathématiques très complexes nécessitant alors des procédures de calculs assez compliquées qui ne sont pas fournies dans les différents logiciels de calcul existants [90].

Pour y remédier à ces différents inconvénients et limitations cités ci-dessus, certains auteurs ont été forcés d'effectuer certaines hypothèses pour pouvoir utiliser ces équations dans la prédiction des équilibres solide-fluide supercritique.

Dans leur étude sur l'utilisation de l'équation d'état de Peng-Robinson pour l'estimation de la solubilité des solides dans différents fluides supercritiques, Schmitt et Reid [91] ont été confrontés à la non disponibilité dans la littérature des valeurs expérimentales des propriétés critiques et physiques de certains solutés solides. Pour cette raison, ces auteurs ont proposé de

modifier l'équation d'état cubique de Peng Robinson dans le but soit d'éviter d'utiliser les propriétés physiques du soluté soit pour *alléger* et simplifier le calcul. Ils ont supposé les paramètres  $a_2$  et  $b_2$  du soluté solide comme constants et indépendants de la température. Ces auteurs ont proposé l'équation suivante pour estimer le coefficient de fugacité du solide dans la phase supercritique en éliminant le paramètre d'interaction et en considérant que la solubilité du soluté ( $y_2$ ) très petite devant celle du solvant ( $y_1$ ).

$$\ln \Phi_2^{fs} = (b_2/b_1)(Z - 1) - \ln[P(V - b_1)/RT] - (a_1/8^{1/2}RTb_1)[2(a_2/a_1)^{1/2} - (b_2/b_1)] \ln[(V + 2.414b_1)/(V - \sqrt{2}b_1)] \quad (\text{I.16})$$

$V$  est le volume molaire du solvant,  $a_1$  et  $b_1$  sont calculés par les équations (I.9) et (I.10) en utilisant les propriétés physiques du solvant. L'équation (I.6) redevient alors:

$$\ln y_2 = \ln(P_2^{sub}/P) + \frac{(P - P_2^{sub})v_2^{os}}{RT} - \ln \Phi_2^{fs} \quad (\text{I.17})$$

Les paramètres  $a_2$  et  $b_2$  sont déterminés en régressant directement les données de solubilité expérimentales par l'équation (I.17).

### 1.2.2.2 Modèles basés sur le coefficient d'activité

À l'état supercritique la densité d'un fluide est supérieure à celle d'un gaz et proche de celle d'un liquide. Par conséquent, en théorie on peut considérer la phase fluide supercritique comme phase liquide *expansée*. L'équilibre des phases entre le soluté et le fluide supercritique pourrait être représenté thermodynamiquement par les relations d'équilibre solide-liquide et les coefficients d'activité conventionnels. On a alors:

$$f_2^s = f_2^{sf} = f_2^l \quad (\text{I.18})$$

$f_2^s$  est la fugacité du soluté dans la phase solide considérée comme pure et égale à  $f_2^{os}$ ,  $f_2^l$  est la fugacité du soluté solide dans la phase liquide et est égale à:

$$f_2^l = \gamma_2 y_2 f_2^{ol} \quad (\text{I.19})$$

L'équation (I.18) peut être écrite comme suit:

$$f_2^{os} = \gamma_2 y_2 f_2^{ol} \quad (\text{I.20})$$

$$\frac{f_2^{os}}{f_2^{ol}} = \gamma_2 y_2 \quad (\text{I.21})$$

Où  $\gamma_2$ ,  $y_2$  et  $f_2^{ol}$  sont le coefficient d'activité, la solubilité du solide représentée par sa fraction molaire, et la fugacité du soluté solide pur dans la phase *liquide expansible* respectivement.

Le rapport des fugacités  $\frac{f_2^{os}}{f_2^{ol}}$  peut être exprimé d'après Prausnitz *et al* [79] comme suit:

$$\ln\left(\frac{f_2^{os}}{f_2^{ol}}\right) = \frac{-\Delta H_2^f}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right) - \frac{\Delta C_p}{RT}\left(\frac{T-T_m}{T}\right) + \frac{\Delta C_p}{R}\ln\left(\frac{T}{T_m}\right) \quad (\text{I.22})$$

$\Delta H_2^f$  est l'enthalpie de fusion, et  $T_m$  est la température de fusion du soluté solide. Prausnitz *et al* [79] ont mentionné que les termes liés aux capacités calorifiques peuvent être négligés. La combinaison des équations (I.21) et (I.22) donne l'expression de la solubilité du soluté:

$$y_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp\left[\frac{-\Delta H_2^f}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right] \quad (\text{I.23})$$

Etant donné que la solubilité du soluté solide est très petite devant celle du solvant dans la phase supercritique, on peut supposer que le coefficient d'activité du soluté est celui à dilution infinie et que la densité de la solution est celle du solvant pur. L'équation (I.23) devient alors:

$$y_2 = \frac{1}{\gamma_2^\infty} \exp\left[\frac{-\Delta H_2^f}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right] \quad (\text{I.24})$$

$\gamma_2^\infty$  peut être calculé par les modèles basés sur l'énergie libre d'excès de Gibbs ( $G^E$ ) [79].

Un grand nombre de travaux existe dans la littérature sur la modélisation des équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur en utilisant les modèles de coefficient d'activité basés sur l'énergie libre d'excès de Gibbs, passant par les équations de van Laar et Margules aux modèles basés sur la théorie de la composition locale tels que Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC. Cependant ces modèles ont été peu utilisés pour la modélisation des équilibres solide-fluide supercritique. Dans la littérature deux principaux modèles ont été appliqués pour corréler la solubilité des solides dans le gaz carbonique supercritique: l'équation de Margules et le modèle de Wilson.

- **Equation de Margules**

L'équation de Margules est donnée par l'équation suivante:

$$\ln\gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (\text{I.25})$$

A dilution infinie, l'équation précédente devient:

$$\ln\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = A_{21} \quad (\text{I.26})$$

Où  $A_{21}$  est le paramètre binaire ajustable. Dans la formulation originale du modèle de Margules appliquée pour les liquides il est fonction seulement de la température.

L'équation (I.23) pourrait s'écrire:

$$\ln(\gamma_2) = \left[ \frac{-\Delta H_2^f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] - A_{21} \quad (\text{I.27})$$

Cette équation a été utilisée par Cabral *et al* [94] pour corrélérer les données de solubilité des colorants de dispersion utilisés dans l'industrie textile dans le CO<sub>2</sub> supercritique, ces colorants sont: CI Disperse Red 60, CI Disperse Orange 3, CI Disperse Blue 3, et CI Disperse Blue 79. Dans leur étude, les auteurs ont proposés de corrélérer le paramètre  $A_{21}$  de l'équation (I.26) par la forme empirique suivante:

$$A_{21} = a_0 + a_1 \frac{P}{RT} + a_2 \left( \frac{P}{RT} \right)^2 \quad (\text{I.28})$$

Les constantes de l'équation (I.28) ont été déterminées par régression des données de solubilité expérimentales de Lee *et al.* [97] à chaque température et pour chaque colorant. Ces auteurs ont pu corrélérer avec succès les données de solubilité expérimentales des différents colorants en utilisant l'équation de Margules. Ils ont aussi démontré que cette méthode donne de meilleurs résultats que ceux calculés à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson.

- **Equation de Wilson**

Pour un système binaire, l'équation de Wilson est donnée par l'équation suivante:

$$\ln \gamma_2 = -\ln(A_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left[ \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (\text{I.29})$$

Où  $A_{12}$  et  $A_{21}$  sont les deux paramètres ajustables reliés aux volumes molaires des composés purs et aux différences des énergies caractéristiques par les équations suivantes:

$$A_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[ -\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT} \right] \quad (\text{I.30a})$$

$$A_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \left[ -\frac{(\lambda_{21} - \lambda_{22})}{RT} \right] \quad (\text{I.30b})$$

Où  $v_i$  est le volume molaire du constituant  $i$  ( $i=1,2$ ), les termes ' $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ ' et ' $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ ' sont les différences des énergies d'interaction entre les molécules du solvant et soluté, et qui sont en première approximation indépendantes de la température.

Aux conditions limites de dilution infinie, on aura:

$$\ln \gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = 1 - A_{12} - \ln A_{21} \quad (\text{I.31})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = 1 - \frac{v_2}{v_1} \exp \left[ -\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT} \right] - \ln \frac{v_1}{v_2} \exp \left[ -\frac{(\lambda_{21} - \lambda_{22})}{RT} \right] \quad (\text{I.32})$$

La solubilité du solide dans le fluide supercritique pourrait être évaluée comme suit:

$$\ln(\gamma_2) = \left[ \frac{-\Delta H_2^f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] - 1 + A_{12} + \ln A_{21} \quad (\text{I.33})$$

Wang *et al* [96] ont utilisé ce modèle pour corrélérer leurs données de la solubilité de l'acide benzoïque, du n-hexadécane, et de l'acide eicosanoïque dans du CO<sub>2</sub> supercritique avec et sans cosolvant pour chaque température. Les paramètres  $A_{12}$  et  $A_{21}$  ont été ajustés en utilisant les données de solubilité expérimentales à chaque température et pour chaque soluté solide.

Ces auteurs ont montrés dans leur étude que le modèle de Wilson avec deux paramètres donne une meilleure corrélation de leurs données de solubilité que celui proposé par Yau *et al* [97] avec trois paramètres pour les trois constituants.

L'avantage majeur de l'utilisation de ces modèles basés sur le coefficient d'activité est qu'ils ne nécessitent pas la connaissance des propriétés critiques et physiques du soluté solide qui ne sont pas disponibles dans la plus part des cas dans la littérature et qui sont difficiles ou pratiquement impossible à mesurer expérimentalement. (En outre, les méthodes de contribution de groupes utilisés pour leur estimation ne peuvent pas représenter les groupes et sous-groupes de la molécule d'une façon adéquate). Par ailleurs, ces modèles ne nécessite que la connaissance des propriétés de fusion du soluté solide (enthalpie et température) qui sont largement disponibles dans la littérature et faciles à mesurer. En plus ces modèles ne permettent pas seulement de corrélérer les données de solubilité avec succès, mais donnent aussi des informations sur le comportement de la phase supercritique à travers les paramètres d'interaction soluté-solvant. Ils pourraient être aussi utilisés comme un outil de prédiction de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques. Malgré ces avantages, peu de chercheurs les ont utilisés pour modéliser les équilibres solide-fluide supercritique.

### I.2.3 Modèles empiriques

En plus de l'approche basée sur les équations d'état citée précédemment, plusieurs modèles empiriques connus sous le nom de «modèles à base de densité» ont été utilisés pour corrélérer les données de solubilité dans des fluides supercritiques. Dans ces modèles, les données de solubilité sont corrélées en fonction des paramètres mesurables tels que la température, la

pression, la densité du solvant pur et la pression de sublimation du solide. Ces modèles sont constitués d'équations qui contiennent des constantes (paramètres) qui sont ajustés empiriquement pour chaque composé considéré. Bien que simples comparativement aux équations d'état et ne nécessitant pas la connaissance des propriétés physiques du soluté solide tels que les propriétés critiques, le facteur acentrique, etc. qui ne sont pas souvent disponibles dans la littérature et qui sont difficiles à mesurer expérimentalement, ces modèles comptent beaucoup sur la connaissance du comportement du solvant supercritique que du soluté et sont principalement capables de corrélérer la solubilité plutôt que de la prédire. Ils sont utilisés pour la détermination quantitative de la solubilité dans la phase supercritique à l'équilibre et non pas pour fournir de l'information qualitative telle que l'interaction soluté-solvant. Ces modèles sont recommandés pour la corrélation des isothermes de solubilité.

### 1.2.3.1 Modèles Linéaires $y$ vs $\rho$

- **Modèle de Chrastil**

Chrastil [74] a dérivé une équation à partir des lois d'association, en considérant qu'une molécule de soluté  $A$  est associée avec  $k$  molécules de fluide supercritique  $B$ , pour former un complexe  $AB_k$  dans la phase supercritique selon l'équation d'équilibre suivante:



La constante d'équilibre  $K$  de cette réaction peut s'écrire alors:

$$K = [AB_k] / [A] [B]^k \quad (\text{I.35})$$

D'où

$$\ln K + \ln[A] + k \cdot \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (\text{I.36})$$

Où  $[A]$  est la concentration molaire du soluté,  $[B]$  celle du solvant et  $[AB_k]$  la concentration du complexe formé dans la phase supercritique.

$K$  ainsi que la concentration du soluté  $[A]$  peuvent être exprimés à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$\ln K = \Delta H_{solv} / RT + q_s \quad (\text{I.37})$$

et

$$\ln[A] = \Delta H_2^{vap} / RT + q_v \quad (\text{I.38})$$

Où  $\Delta H_{solv}$  est la chaleur de solvation,  $\Delta H_2^{vap}$  la chaleur de vaporisation du soluté et  $q_s$  et  $q_v$  des constantes. On pourrait écrire alors que la chaleur de la réaction d'association est la somme des deux chaleurs de solvation et de vaporisation comme suit:

$$\Delta H = \Delta H_{solv} + \Delta H_2^{vap} \quad (\text{I.39})$$

Les concentrations  $[AB_k]$  et  $[B]$  sont exprimées par les relations suivantes:

$$[AB_k] = c_2 / (M_A + k \cdot M_B) \quad (I.40a)$$

$$[B] = \rho_1 / M_B \quad (I.40b)$$

Où  $M_A$  et  $M_B$  sont respectivement les masses molaires du soluté et du solvant,  $c_2$  la concentration du soluté dans la phase supercritique et  $\rho_1$  la masse volumique du solvant.

L'équation (I.36) pourrait s'écrire alors selon l'expression:

$$\Delta H / RT + q + k \cdot \ln \rho_1 - k \cdot \ln M_B = \ln c_2 - \ln (M_A + k \cdot M_B) \quad (I.41)$$

Où  $q = q_s + q_v$ .

En posant:  $b = \Delta H / R$  et  $a = \ln (M_A + k \cdot M_B) + q - k \cdot \ln M_B$ , on peut déduire la concentration du soluté à partir de l'équation suivante:

$$c_2 = \rho_1^k \exp(a + b/T) \quad (I.42)$$

Cette équation est connue sous le nom de l'équation de Chrastil. Elle montre bien qu'à température constante une élévation de pression, entraînant un accroissement de la masse volumique du solvant, conduit bien à une augmentation de la solubilité du soluté. Les constantes  $k$  et  $a$  montrent la dépendance de la solubilité du solide de la densité du solvant et de la température respectivement [101]. Chrastil [74] a utilisé l'équation (I.42) pour corréliser ses données expérimentales de solubilité de certains solides et liquides dans du  $\text{CO}_2$  supercritique. Ces solides sont: l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide béhenique, tributyrine, tri palmitine, tri stéarine, tri oléine, tri linoléine, palmityl behenate,  $\alpha$ -tocophérol, cholestérol, cafestol et l'eau. Selon l'équation de Chrastil (I.42), un graphe log-log de  $c_2$  versus  $\rho_1$  tracé en utilisant les données de solubilité obtenues pour chaque isotherme devrait donner une ligne droite.

Cependant ce modèle, bien que simple, présente certaines limitations.

En effet, pour la corrélation de la solubilité du soluté dans la phase supercritique, le modèle de Chrastil représente la technique la plus utilisée dans la littérature. Ce modèle est plus basé sur la détermination quantitative de la solubilité du soluté que qualitative. Bien que simple, il repose plus sur la connaissance du comportement thermodynamique du solvant supercritique que celui du soluté et il est généralement plus capable de corréliser que de prédire la solubilité [81]. Dans leur étude, Sparks *et al* [76] ont indiqué que si la densité est très élevée (supérieure à  $100\text{-}200\text{Kg/m}^3$ ), les termes de densité  $k$  et de température  $b$  dans l'équation de Chrastil devraient être corrigés à cause de l'influence du soluté. Aussi il a été démontré que cette équation ne pourrait bien corréliser les résultats

expérimentaux de solubilité dans un large domaine de température. Par conséquent, plusieurs formes modifiées de l'équation de Chrastil ont été développées.

- **Modèle d'Adachi et Lu**

Adachi et Lu [75] ont modifié l'équation de Chrastil pour mieux modéliser la solubilité des triglycérides dans du gaz carbonique et de l'éthylène supercritiques. Ils ont proposé pour le nombre d'association  $k$ , une forme polynomiale du deuxième degré par rapport à la densité du fluide supercritique pour avoir la forme suivante:

$$c_2 = \rho_1^{(e_0 + e_1 \rho_1 + e_2 \rho_1^2)} \exp(a + b/T) \quad (\text{I.43})$$

Ils ont trouvé qu'en utilisant l'équation (I.43) au lieu de l'équation (I.42), une réduction significative dans la variation entre les solubilités expérimentales et calculées pourrait être obtenue pour certains systèmes soluté solide-solvant.

- **Modèle de del Valle et Aguilera**

Une autre modification de l'équation de Chrastil a été proposée par del Valle et Aguilera [77] pour représenter les données de la solubilité des huiles végétales dans le CO<sub>2</sub> supercritique. Ils ont trouvé qu'en traçant le terme  $(a + b/T)$  dans l'équation (I.42) en fonction de  $1/T$ , une ligne droite devrait être obtenue. La pente de cette droite devrait être égale à la constante  $b$  dans l'équation de Chrastil qui, comme mentionné précédemment, est la somme des enthalpies de solvatation et de vaporisation du soluté. Pour compenser l'effet de la variation de l'enthalpie de vaporisation avec la température, ils ont proposé, tout en considérant le nombre d'association  $k$  indépendant de la densité, la modification suivante à l'équation de Chrastil:

$$c_2 = \rho_1^k \exp(a + b/T + c/T^2) \quad (\text{I.44})$$

- **Modèle de Sparks**

La plus récente modification de l'équation de Chrastil a été faite par Sparks *et al.* [76]. Ces auteurs ont démontré dans leur étude que dans certains cas l'équation d'Adachi-Lu est meilleure que celle de del Valle et Aguilera et vice versa. Ils ont alors combiné les deux équations en tenant en compte des effets de la densité du solvant dans le terme d'association  $k$  et du changement d'enthalpie de vaporisation avec la température sur la densité du soluté solide. Ils avaient alors proposé deux formes de combinaison, une

consistant en une relation linéaire entre la constante d'association  $k$  et la densité du solvant  $\rho_1$ , et l'autre en une relation quadratique. Les deux équations s'écrivent alors comme suit:

$$c_2 = \rho_1^{(e_0+e_1\rho_1)} \exp(a + b/T + c/T^2) \quad (\text{I.45a})$$

$$c_2 = \rho_1^{(e_0+e_1\rho_1+e_2\rho_1^2)} \exp(a + b/T + c/T^2) \quad (\text{I.45b})$$

Sparks *et al* ont utilisés l'équation (I.45a) et (I.45b) pour corrélérer les données de solubilité expérimentales de la littérature pour six solides dans du CO<sub>2</sub> supercritique. Ces solides sont: Naphtalène, Fluorene, Hydroquinone, Anthracène, 1,5-NDA et Cholestérol. Ils ont montré que leur modèle donne une meilleure représentation des données de solubilité expérimentales comparées aux équations de Chrastil, Adachi-Lu et del Vall et Aguilera. Et plus spécialement dans la région où la densité réduite du fluide supercritique est inférieure à 1.

Ils avaient aussi constaté qu'en général l'équation (I.45b) donnait des erreurs plus faibles que l'équation (I.45a). Toutefois, le gain marginal en efficacité n'est pas justifié par la complexité supplémentaire introduite dans l'équation. En outre, atteindre la convergence par le biais de la fonction objective pourrait être difficile en raison de la complexité de l'équation inhérente qui en résulte. En effet, la facilité de la convergence repose sur la qualité des valeurs initiales des paramètres ajustables. Sur la base de ces résultats et constatations, Sparks *et al* avaient conclu que la forme linéaire à cinq paramètres ajustables, i.e., équation (I.45a), semble assez suffisante pour mieux représenter les données de solubilité comparativement à la forme quadratique à six paramètres ajustables, i.e., équation (I.45b).

### ***1.2.3.2 Modèles de Pression et de Température basés sur la Densité $\rho$***

- **Modèles de Mendez-Santiago et Teja**

Un autre modèle largement utilisé est celui proposé par Mendez-Santiago et Teja [78]. L'avantage dans l'utilisation de l'équation de Chrastil et de ses différentes formes modifiées citées précédemment est qu'elles ne nécessitent pas la connaissance des propriétés du solide pur. Par contre, le modèle proposé par Mendez-Santiago et Teja requiert l'utilisation de la pression de sublimation du solide.

Ces auteurs ont proposé une abréviation du modèle proposé par Harvey [80] qui est basé sur la théorie de la solution diluée et qui relie le facteur d'accroissement  $E$  à la densité du

solvant. Harvey proposa l'équation suivante:

$$T \ln E = -[A + B(\rho_1 - \rho_{c,1})] + \frac{v_2(P - P_2^{sub})}{R} - T \ln \phi_1 \quad (I.46)$$

Où  $v_2$  est le volume molaire du soluté,  $\phi_1$  est le coefficient de fugacité du solvant,  $\rho_1$  la densité du solvant,  $P_2^{sub}$  la pression de sublimation du soluté,  $y_2$  la fraction molaire du soluté représentant sa solubilité,  $T$  la température absolue,  $P$  la pression totale, et  $A$  et  $B$  des constantes.

Cependant, Harvey n'a pas testé la validité de l'équation (I.46). Étant donné que le terme dominant dans cette équation est le premier terme, Mendez-Santiago et Teja ont testé la relation suivante pour la solubilité des solides dans les fluides supercritiques:

$$T \ln E = T \ln \frac{y_2 P}{P_2^{sub}} = A + B \rho_1 \quad (I.47)$$

L'avantage de ce modèle est que les données de la solubilité à différentes températures peuvent être représentées par une seule ligne droite. Ceci peut être attribué aux constantes de régression  $A$  et  $B$  de l'équation (I.47) qui sont indépendantes de la température. Par conséquent, ce modèle est excellent pour déterminer la consistance des données expérimentales de solubilité pour différentes isothermes. En effet il a été utilisé par plusieurs auteurs tels que Hansen et *al.* [82] et Furuya et *al.* [83] pour évaluer la consistance de leurs données de solubilités mesurées.

Dans plusieurs cas, la pression de sublimation du soluté solide n'est pas disponible dans la littérature, par conséquent Mendez-Santiago et Teja ont proposé une forme modifiée de l'équation (I.47) pour les situations où la pression de sublimation est inconnue. Ils ont proposé de substituer la valeur de la pression de sublimation par une expression du type Clausius-Clapeyron pour avoir l'équation suivante à trois paramètres ajustables:

$$T \ln(y_2 P) = A' + B' \rho_1 + C' T \quad (I.48)$$

Mendez-Santiago et Teja ont testé les équations (I.47 et I.48) en corrélant les données de solubilités de 43 et 51 solutés solides dans du CO<sub>2</sub> supercritique respectivement. Les erreurs trouvées varient de 0,11% à 40,61% pour la première équation, et de 2,22% à 29,82% pour la deuxième. Mendez-Santiago et Teja ont noté aussi que la tendance linéaire de l'équation (I.47) n'était remarquée que dans un intervalle de densité réduite du solvant comprise entre 0,5 et 2.

- **Modèles de Wang et Tavlarides**

Wang et Tavlarides [84] ont trouvé que le facteur d'accroissement de la solubilité ( $E$ ) d'un solide dans un solvant gazeux peut être exprimé par une équation relativement simple comme fonction de la densité du solvant  $\rho_1$ . Cette équation est libre des arguments qui utilisent les équations d'état et les règles de mélange qui nécessitent les paramètres critiques du soluté. Elle est dérivée à partir des propriétés des solutions diluées utilisant la thermodynamique statistique ce qui la rend indépendante de la géométrie de la molécule du soluté et des interactions moléculaires. Dans cette théorie, le système consiste à un volume libre et un volume constant d'agrégat de solvant. Les auteurs ont supposé que ce volume ne varie pas avec la température et la pression, par conséquent le soluté est considéré soit comme un quasi-gaz se déplaçant dans l'agrégat ou comme un gaz parfait. Leur équation est de la forme suivante :

$$\frac{1}{T[\ln(E) - \ln(Z)]} = R \left( \frac{c}{b} + \frac{V_1}{b} \right) \quad , \quad (V_1 = 1/\rho_1) \quad (I.49)$$

$Z$  est le coefficient de compressibilité du solvant supercritique, égale à:  $Z = \frac{P}{\rho_1 RT}$ ,  $b$  et  $c$  sont des paramètres ajustables.

Cette équation indique qu'en traçant le terme  $1/\{T[\ln(E) - \ln(Z)]\}$  en fonction de  $V_1$ , une droite devrait être obtenue. Ce comportement linéaire a été prouvé par Wang et Tavlarides par l'utilisation des données de différents systèmes soluté-solvant supercritique prises de la littérature. Cette linéarité a été testée sur les données de la caféine dans le  $\text{CO}_2$  supercritique [98], de l'acide benzoïque dans l'éthane supercritique [91], du naphthalène dans l'éthylène supercritique [99], et du fluorène dans le  $\text{CO}_2$  supercritique [100].

### **I.2.4 Conclusion:**

Nous avons présenté dans cette partie les différents modèles proposés dans la littérature pour la corrélation de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques. Nous avons aussi discuté de leurs avantages et inconvénients.

Sur la base des différentes méthodes décrites ci-dessus, nous allons définir dans la partie suivante les objectifs de notre travail ainsi que la méthodologie et la démarche à suivre.

## I.3 OBJECTIFS DU TRAVAIL

### I.3.1 Problématique

L'importance de déterminer et modéliser la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique a poussé les chercheurs à proposer différents modèles issus de différentes approches thermodynamiques comme présenté et détaillé dans la partie précédente. Sur la base de ces différentes études, les questions suivantes ont été soulevées:

- La majorité des méthodes proposées dans la littérature ont été plus utilisées pour la corrélation de la solubilité que pour sa prédiction. Les capacités corrélatives de ces différents modèles n'ont pas été malheureusement testées efficacement sur un large éventail de données expérimentales de solubilité, de conditions de température et de pression, et aussi pour différents systèmes soluté solide-solvant supercritique;
- Étant donné que les différents modèles discutés précédemment ont été plus utilisés pour la corrélation des données de solubilité expérimentales, on a constaté que moins d'information qualitative est disponible dans la littérature sur le comportement de la phase supercritique et sur les interactions moléculaires soluté-solvant:
  1. En effet il faut noter que malgré leur capacité prédictive et leur pouvoir de donner plus d'information qualitative sur la phase supercritique, l'application des équations d'état cubiques reste limitée à cause :
    - de la non disponibilité dans la littérature des propriétés physiques de la plupart des constituants solides, et à l'impact de leur estimation par des méthodes numériques sur la prédiction de la solubilité;
    - de leur complexité et la lourdeur de calculs.
  2. D'autre part les modèles empiriques présentés ci-dessus donnent plus d'informations quantitatives sur le comportement du solvant que celui du soluté moins d'informations qualitatives sur les interactions soluté-solvant.

Par conséquent il est important de pouvoir utiliser un modèle qui ne permet pas seulement de bien corréler et prédire la solubilité des solides dans les fluides supercritiques, mais qui permettra aussi d'avoir des informations sur le comportement thermodynamique de la phase supercritique et des interactions soluté-solvant. Ce modèle devrait aussi avoir

l'avantage de ne pas dépendre de l'utilisation de propriétés physiques telles que les propriétés critiques, facteur acentrique, et pression de sublimation du solide pur.

### I.3.2 Objectif et Méthodologie

Sur la base des questions soulevées ci-dessus, l'objectif de notre travail pourrait être résumé comme suit:

1. Effectuer une évaluation qualitative et quantitative des différents modèles proposés dans la littérature pour la prédiction de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques. Cette évaluation consiste à tester les capacités des modèles déjà existants et celui qui sera développé dans ce travail. Pour valider les capacités corrélatives et prédictives d'un modèle, ce dernier devrait être testé et validé sur un large éventail de données expérimentales couvrant différentes familles de soluté solide et solvant, ainsi que différentes conditions opératoires de température et de pression. Pour atteindre ce premier objectif, la méthodologie suivante a été adoptée.

La première étape de notre travail, qui sera décrite dans le deuxième chapitre, consiste à la construction et l'élaboration d'une base de données exhaustive de solubilité des solides dans des fluides supercritiques.

Une fois cette base de données construite et élaborée, la capacité corrélative de chaque modèle est testée sur l'ensemble des points expérimentaux de données de solubilité pour chaque couple soluté-solvant contenu dans la base de données à différentes température et pression; les tests et évaluations des différents modèles seront examinés dans le troisième chapitre.

2. Pour répondre au deuxième point qui a été soulevé, on propose dans le quatrième chapitre de notre travail d'utiliser un des modèles thermodynamiques qui ont été peu ou pas du tout utilisés pour la modélisation des équilibres solide-fluide supercritique. Ces modèles sont basés sur la théorie du liquide *expansible* tel que mentionné dans le paragraphe [1.2.2.2](#), et qui est celui d'*UNIQUAC*.

Le modèle d'*UNIQUAC* a été proposé par Abrahams et Prausnitz [102] et est basé sur des théories réticulaires, et est sophistiqué et performant. Il a été utilisé avec succès pour la prédiction des équilibres des phases liquide-liquide et liquide-vapeur, mais n'a jamais été appliqué pour la modélisation des équilibres solide-fluide supercritique. Une forme *modifiée* du modèle *UNIQUAC* sera développée et discutée dans notre travail pour la prédiction de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques.

L'avantage dans l'utilisation de ce modèle réside dans les trois points suivants:

- i. En plus de leur capacité prédictive, ces modèles pourraient nous donner des informations sur la phase supercritique et ainsi pouvoir modéliser les interactions soluté-solvant;
- ii. Comparativement aux équations d'état, ces modèles ne nécessitent pas la connaissance des propriétés critiques du soluté mais juste les propriétés de fusion telles que la température et l'enthalpie qui sont disponibles dans la littérature dans la plupart des cas, et qui sont faciles à mesurer;
- iii. Se basant sur la théorie de la dilution infinie, ces modèles sont simples à utiliser et ne nécessitent pas des calculs complexes.

Du moment que le modèle *UNIQUAC* est considéré à la base comme prédictif, une évaluation de ces capacités prédictives est faite en suivant la méthodologie suivante :

Les données de solubilité pour chaque couple soluté-solvant seront divisées arbitrairement en deux sets. Le premier set appelé, set *apprentissage*, est utilisé pour régresser les paramètres du modèle. Ce set contient 70% des données arbitrairement sélectionnées des données de solubilité expérimentale. Le deuxième set, appelé set *test*, contient les 30% des données restantes et sera utilisé pour tester les capacités prédictive du modèle. Donc les paramètres de chaque modèle seront régressés en utilisant les données du set *apprentissage*, et utilisés directement après pour prédire la solubilité du soluté solide en utilisant le set *test*.

Les capacités corrélatives et prédictives seront évaluées en comparant les valeurs de l'erreur relative moyenne absolue, AARD, pour chaque set de données et ceci pour chaque couple soluté-solvant, et est définie comme suit:

$$\text{AARD}(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_{2(\text{exp})} - y_{2(\text{préd})}|}{y_{2(\text{exp})}} \quad (\text{I.50})$$

$y_{2(\text{exp})}$  et  $y_{2(\text{préd})}$  représentent les valeurs expérimentales et prédites de la solubilité respectivement, tandis que N est le nombre de données de solubilité.

Le modèle est dit **prédictif** si la règle suivante est respectée : *les valeurs des AARD des deux sets, apprentissage et test, devraient être minimales et du même ordre de grandeur.*

## I.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Aryn S. Teja and Charles A Eckert., Commentary on Supercritical Fluids: Research and Application. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4442-4444
- [2] Joan F. Brennecke, Charles A. Eckert., Phase equilibria for supercritical fluid process design. *AiChe journal.* 1989, 35, 9, 1409-1427
- [3] J.B. Hannay, J. Hogarth, "On the solubility of solids in gases", *Proc. Roy. Soc. (London)* 1879, 29, 324-326.
- [4] J.B. Hannay, J. Hogarth, "On the solubility of solids in gases", *Proc. Roy. Soc. (London)* 1880, 30, 178-188.
- [5] J.H. Poynting, *Phil. Mag.* 1881, 12, 32.
- [6] W. Ramsay, *Proc. Roy. Soc.* 1881, 31, 194
- [7] L. Cailletet, E. Coloradeau, *Ann. Chim. Phys.* 1889, 6th series, 18, 269
- [8] M.P. Villard, *J. de Physique*, 1894, 3rd series, 3, 441
- [9] J.P Kuenen, *Commun. Phys. Lab. Leiden.* 1892, 4
- [10] J.P Kuenen, Barth, Leipzig 1906, "Theorie der Dampfung und Verflüssigung von gemischen".
- [11] J.D. Van der Waals, Barth, Leipzig (1899, 1900) volume 1: Single C Systems, Vol.2: Binary mixtures.
- [12] H.W.B. Roozeboom, Veiweg, Brunswick (1904,1918), Systeme aus zwei Komponenten part1, Systeme mit zwei flussingen phasen part2.
- [13] E.L. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* 1928, 50, 672.
- [14] E.L. Quinn, *Ind. Eng. Chem.* 1928, 20, 735.
- [15] A.W. Francis, *J. Phys. Chem.* 1954, 58, 1099.
- [16] K. Zosel, *Germ. Patent*, 1964, 1493, 90.
- [17] Valérie Quillet "Utilisation des fluides supercritiques pour l'extraction des fullerènes" thèse Bordeaux 1, 1996, France.
- [18] Cagnard de la Tour, Sur les effets qu'on obtient par application simultanée de la chaleur et de la compression à certains liquides, *Ann. Chim.* 1823, 23, p. 410-415.
- [19] Luque de Castro M.D., Valcarcel M., Tena M.T., "Analytical supercritical fluid Extraction". Springer lab manuel, Berlin, 1994.
- [20] R T. Kurnik, S J. Holla, R C. Reid , Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene, *J. Chem. Eng. Data.* 1981, 26, 47-51.

- [21] Richon, D., Equilibres multiphasiques dans les fluides supercritiques, Fluides supercritiques et matériaux, Edité par Cansell, F. et Petitet, J.P., 1995, p.17-59.
- [22] Foster N., Gurdial G., Yun J., Tomasko D., Macnaughton S., Polar and nonpolar, cosolvent effects on the solubility of cholesterol in supercritical fluids, Industrial Engineering Chemical Research, 1993, 32, 2849.
- [23] Guan B., Han B., Yan H., Effect of acetic+acetonitrile mixed cosolvents on the solubility of stearic acid in supercritical CO<sub>2</sub>, Fluid Phase Equilibria, 1998, 149, 277-286.
- [24] L. Wang and C. L. Waller, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, Trends in Food Science & Technology, 2006, 17, 300 – 312.
- [25] García-González J., Molina M. J; Rodríguez F., and Mirada F., Solubilities of Hydroquinone and p-Quinone in Supercritical Carbon Dioxide. Fluid Phase Equilibria, 2002, 200, 31-39.
- [26] Hongru Li, Shufen Li., Molecular connectivity indices method for correlating and estimating solubility of fatty acids, alcohols, esters and triglycerides in supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria, 2008, 268, 153-158.
- [27] Mackay, M.E., and M. E. Paulaitis, Solid Solubilities of heavy hydrocarbons in supercritical solvents, Ind. Eng. Chem. Fund. 1979, 18(2), 149.
- [28] Zosel K., Process for recovering caffeine. US Patent 1972, 3, 806.619.
- [29] Katz S., Spence J., O'Brien M., Skiff R., Vogel G., Prasad R., Method for decaffeinating coffee with a supercritical fluid. US patent 1988, 4.911.941.
- [30] Moorman C., Sabadics J., Royal T., Apparatus for fluid-solid bed processing. US Patent 1989, 4.951.561.
- [31] Fischer M., Jefferies T.M., Optimization of nicotine extraction from tobacco using supercritical fluid technology with dynamic extraction modeling. Journal of Agricultural and Food Chemistry 1996, 44 (5), 1258-1264.
- [32] Fantozzi P., Rossi M., Schiraldi A., Montanari L., Removal of nicotine from tobacco leaf protein by supercritical CO<sub>2</sub>. Italian Journal of Food Science 1993, 5 (4), 333-339.
- [33] Moore W.N., Taylor L.T., Gaining greater selectivity in the supercritical fluid extraction of digoxin from Digitalis lanata leaves. Phytochemical Analysis 1997, 8 (5), 238-243.
- [34] Moon-Kyoon C., Hye-Won S., Huen L., Supercritical fluid extraction of paclitaxel and baccatin II from needles of Taxus cuspidate. Journal of Supercritical Fluids 1996, 9, 192-198.
- [35] Vandana V., Teja A.S., Zalkow L.H., Supercritical extraction and HPLC analysis of taxol from Taxus brevifolia using nitrous oxide and nitrous oxide + ethanol mixtures. Fluid Phase Equilibria 1996, 116, 162-169.

- [36] Pereira C.G., Marques M.O., Barreto A.S., Siani A.C., Fernandes E.C., Meireles M.A., Extraction of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis* using supercritical CO<sub>2</sub> + ethanol: an evaluation of the process variables and the raw material origin. *Journal of Supercritical Fluids* 2004, 30, 51-61.
- [37] Kohler M., Haerdi W., Christen Ph., Veuthey J-L., Extraction of artemisinin and artemisinic acid from *Artemisia annua* L. using supercritical carbon dioxide. *Journal of Chromatography A* 1997, 785, 353-360.
- [38] Peng J., Fan G., Wu Y., Supercritical fluid extraction of aurenthamide acetate from *Patrinia villosa* Juss and subsequent isolation by silica gel and high-speed countercurrent chromatography. *Journal of Chromatography A* 2005, 1083, 52-57.
- [39] Choi Y.H., Yoo K.P., Kim J., Supercritical extraction and liquid chromatography-electrospray mass analysis of vinblastine from *Catharanthus roseus*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 2002, 50 (9), 1294-1296.
- [40] Smith R.M., Burford M.D., Supercritical fluid extraction and gas chromatographic determination of the sesquiterpene lactone parthenolide in the medicinal herb feverfew (*Tanacetum parthenium*). *Journal of Chromatography A* 1992, 627, 255-261.
- [41] Brachet A., Christen Ph., Gauvrit J-Y., Longerey R., Lantéri P., Veuthey J-L., experimental design in supercritical fluid extraction of cocaine from coca leaves. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 2000, 43, 353-366.
- [42] Ziemons E., Goffin E., Lejeune R., Proença dan Cunha A., Angenot L., Thunus L., Supercritical carbon dioxide extraction of tagitinin C from *Tithonia diversifolia*. *Journal of Supercritical Fluids* 2005, 33, 53-59.
- [43] Pan W.H.T., Chang C.C., Su T.T., Lee F., Fuh M.R.S., Preparative supercritical fluid extraction of pyrethrin I and II from pyrethrum flower. *Talanta* 1995, 42 (11), 1745-1749.
- [44] Mira B., Blasco M., Subirats S., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oils from orange peel. *Journal of Supercritical Fluids* 1996, 9, 238-243.
- [45] de França L.F., Reber G., Meireles M.A., Machado N.T., Brunner G., Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. *Journal of Supercritical Fluids* 1999, 14, 247-256.
- [46] Turner C., King J.W., Mathiasson L., Supercritical fluid extraction and chromatography for fat-soluble vitamin analysis. *Journal of Chromatography A* 2001, 936, 215-237.

- [47] de Lucas A., de la Ossa E.M., Rincon J., Blanco M.A., Gracia I., Supercritical fluid extraction of tocopherol concentrates from olive tree leaves. *Journal of Supercritical Fluids* 2002, 22, 221-228.
- [48] Fleck U., Tiegs C., Brunner G., Fractionation of fatty acid ethyl esters by supercritical CO<sub>2</sub>: high separation efficiency using an automated countercurrent column. *Journal of Supercritical Fluids* 1998, 14, 67-74.
- [49] Létisse M., Rozières M., Hiol A., Sergent M., Comeau L., Enrichment of EPA and DHA from sardine by supercritical fluid extraction without modifier : I. Optimization of extractions conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, In press.
- [50] Vollbrecht H.R., Schuetz R., Faust, R., Zobel R., Process for removal of ethanol from drinks produced by fermentation utilizing extraction with compressed carbon dioxide and carbon dioxide regeneration. German Patent 3843908 (1992).
- [51] Gamse T., Rogler I., Marr R., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction for utilisation of excess wine of poor quality. *Journal of Supercritical Fluids* 1999, 14, 123-128.
- [52] Senorans F.J., Ruiz-Rodriguez A., Ibanez E., Tabera J., Guillermo R., Optimization of countercurrent supercritical fluid extraction conditions for spirits fractionation. *Journal of Supercritical Fluids* 2001, 21, 41-49.
- [53] Mohamed R.S., Saldana M.D.A., Socantaype F.H., Kieckbusch T.G., Reduction in the cholesterol content of butter oil using supercritical ethane extraction and adsorption on alumina. *Journal of Supercritical Fluids* 2000, 16 (3), 225-233.
- [54] Devineni N., Mallikarjunan P., Chinnan M.S., Phillips R.D., Supercritical fluid extraction of lipids from deep-fried food products. *Journal of the American Oil Chemists Society* 1997, 74 (12), 1517-1523.
- [55] Taylor M. K., Young T. M., Christian E. Butzke C.E., Ebeler S.E. Supercritical fluid extraction of 2,4,6-trichloroanisole from cork stoppers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2000, 48(6), 2208-2211.
- [56] Mukhopadhyay M., Sastry S.V.G.K., Process for Cyclic supercritical fluid CO<sub>2</sub> extraction of fragrances (absolute or essential oils) from jasmine flowers. Indian Patent 183454 (72/BOM/96) (1995).
- [57] Moldao-Martins M., Palavra A., Beiro da Costa M.L., Bernardo-Gil M.G., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of *Thymus zygis* L.. subsp. *sylvestris* aroma. *Journal of Supercritical Fluids* 2000, 18, 25-34.
- [58] Perakis C., Louli V., Magoulas K., Supercritical fluid extraction of black pepper oil. *Journal of Food Engineering* 2005, 71, 386-393.

- [59] Senorans F.J., Ibanez E., Cavero S., Tabera J., Reglero G., Liquid chromatographic mass spectrometric analysis of supercritical-fluid extracts of rosemary plants. *Journal of Chromatography A* 2000, 870, 491-499.
- [60] W. Saus, SFD-dry dyeing of polyester in CO<sub>2</sub>, *Text. Tech. Int.* 1995, 145–150.
- [61] V.J. Krukonis, Supercritical fluid nucleation of difficult-to-comminute solids, Annual Meeting AIChE, San Francisco 1984, p. 140.
- [62] S.-D Yeo., Kim, M.-S., Lee, J.-C., Recrystallization of sulfathiazole and chlorpropamide using the supercritical fluid antisolvent process, *Journal of Supercritical Fluids*, 2003, 25(2), 143-154.
- [63] E. Reverchon, Della Porta, G., Taddeo, R., Pallado, P., Stassi, A., Solubility and micronization of griseofulvin in supercritical CHF<sub>3</sub>, *Industrial Engineering Chemical Research* 1995, 34(11), 4087-4091.
- [64] P. Alessi, A. Cortesi, and I. Kikic, N. R. Foster and S. J. Macnaughton, I. Colombo Particle Production of Steroid Drugs Using Supercritical Fluid Processing, *Industrial Engineering Chemical Research* 1996, 35, 4718-4726.
- [65] Val J. Krukonis and Ronald T. Kurnik., Solubility of solid aromatic isomers in supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering Data* 1985, 30, 247-249.
- [66] F. P Lucien and N. R Foster, Solubilities of solid mixtures in supercritical carbon dioxide: a review. *Journal of Supercritical Fluids* 2000, 17, 111-134.
- [67] C. Erkey, Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *Journal of Supercritical Fluids* 2000, 17, 259-287.
- [68] Wendy C. Anderson, Robert E. Sievers, Anthony F. Lagalante, and Thomas J. Bruno, Solubilities of Cerium(IV), Terbium(III), and Iron(III) b-Diketonates in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Engineering Data* 2001, 46, 1045-1049.
- [69] Stuart J. Macnaughton and Neil R. Foster, Solubility of DDT and 2,4-D in supercritical carbon dioxide and supercritical carbon dioxide saturated with water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 2757-2763.
- [70] M.D. Gordillo , M.A. Blanco, A. Molero, E. Martinez de la Ossa, Solubility of the antibiotic Penicillin G in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 1999, 15, 183–190.
- [71] J. W. Lee, J. M. Min & H. K. Bae, Solubility measurement of disperse dyes in supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering Data*, 1999, 44, 684-687.
- [72] H. D. Sung, & J. J. Shim, Solubility of C. I. disperse red 60 and C. I disperse blue 60 in supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering Data* 1999, 44, 985-989.

- [73] B. Wagner, C. B. Kautz & G. M. Schneider, Investigations on the solubility of anthraquinone dyes in supercritical carbon dioxide by a flow methods. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 160, 707-712.
- [74] Chrastil, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *Journal of Physical Chemistry* 1982, 86, 3016–3021.
- [75] Adachi, Y., Lu, B.C.Y., Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. *Fluid Phase Equilibria*, 1983, 14, 147–156.
- [76] Darrell L. Sparks, Rafael Hernandez, L. Antonio Estévez. Evaluation of density-based models for the solubility of solids in supercritical carbon dioxide and formulation of a new model. *Chemical Engineering Science* 2008, 63, 4292 – 4301.
- [77] del Valle, J.M., Aguilera, J.M., An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub>. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1988, 27, 1551–1553.
- [78] Méndez-Santiago, J., Teja, A. The solubility of solids in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 158–160, 501–510.
- [79] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E.G., 1999. Chapter 5: fugacities in gas mixtures. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, third ed. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ. pp. 192.
- [80] Harvey, A.H., Supercritical solubility of solids from near-critical dilute-mixture theory. *Journal of Physical Chemistry* , 1990, 94, 8403.
- [81] Hatem Ksibi, Ali Ben Moussa, Prediction of Critical Parameters of Cholesterol and its Binary Interaction Coefficient in the Supercritical Carbon Dioxide. *Int. J. of Thermodynamics* 2007, 10, 1, pp. 47-52.
- [82] Brian N. Hansen, Allan H. Harvey, José Augusto P. Coelho, Antonio M.F Palavara, and Thomas J. Bruno. Solubility of Capsaicin and  $\beta$ -carotene in Supercritical Carbon Dioxide and in Halocarbons. *Journal of Chemical Engineering Data* 2001, 46, 1054-1058.
- [83] Takeshi Furuya, Aryn S. Teja, The solubility of high molecular weight *n*-alkanes in supercritical carbon dioxide at pressures up to 50 MPa, *J. of Supercritical Fluids* 2004, 29, 231–236.
- [84] Xiaorong Wang and Lawrence L. Tavlarides. Solubility of Solutes in Compressed Gases : Dilute Solution Theory, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1994, 33, 724-729.
- [85] C. Zhong, H. Masuoka, *Fluid Phase Equilibria*. 1997, 141, 13–23.

- [86] I. Ashour, R. Almehaideb, S.-E. Fateen, G. Aly, Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equations of state, *Fluid Phase Equilibria*. 2000, 167, 41–61.
- [87] Garnier, S., Neau, E., Alessi, P., Cortesi, A. and Kikic, I., Modeling solubility of solids in supercritical fluids using fusion properties. *Fluid Phase Equilibria*. 1999, 491: 158–162.
- [88] H. Yamamoto, F. Kanegae, K. Mishima, Y. Arai, *Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ.* 1987, 47 (2), 95-113.
- [89] Y.Y. Lee, H. Kim, H. Lee, V.-H. Hong, *Korean J. Chem. Eng.* 1989, 6 (2), 131–137.
- [90] Sh. Jafari Nejad, H. Abolghasemi, M.A. Moosavian, M.G. Maragheh, Prediction of solute solubility in supercritical carbon dioxide: A novel semi-empirical model, *Chemical Engineering Research and Design*. 2010, 88, 893–898.
- [91] William J. Schmitt and Robert C. Reid, Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids, *J. Chem. Eng. Data* 1986, 31, 204-212.
- [92] José O. Valdedrama, The state of the cubic equations of state, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 1603-1618.
- [93] Hao Li; Simon X. Yang, Modelling of Supercritical Fluid Extraction by Hybrid Peng–Robinson Equation of State and Genetic Algorithms, *Biosystems Engineering*. 2003, 86, (1), 17–25.
- [94] V.F. Cabral , W.L.F. Santos, E.C. Muniz, A.F. Rubira, L. Cardozo-Filho, Correlation of dye solubility in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 2007, 40, 163–169.
- [95] Shiva Vafai, Bruce D. Drake, Richard L. Smith Jr, Solid molar volumes of interest to supercritical extraction at 298 K: atropine, berberine hydrochloride hydrate, brucine dihydrate, capsaicin, ergotamine tartrate dihydrate, naphthalene, penicillin V, piperine, quinine, strychnine, theobromine, theophylline, and yohimbine hydrochloride, *J. Chem. Eng. Data*, 1993, 38 (1), pp 125–127.
- [96] Baohua Wang, Qunsheng Li, Zeting Zhang, Jinmiao Yang and Yancheng Liu, A new model for predicting solute solubility in supercritical fluids based on the Wilson equation, *Korean J. Chem. Eng.*, 2006, 23(1), 131-137.
- [97] Yau, J.-S. and Tsal, F.-N., Solubility of 1-eicosanol and eicosanoic acid in supercritical carbon dioxide from 308.2K at pressures to 21.26MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 1994,39, 827.
- [98] Li, S.; Varadarajan, G.S.; Hartland, S. Solubilities of Theobromine and Caffeine in Supercritical Carbon Dioxide: Correlation with density-based Models. *Fluid.phase.Equilibria*. 1991, 68, 263-280.
- [99] Tsekhanskaya, Yu. T.; Iomtev, M.B.; Mushkina, E.V. Solubility of Naphtalene in Ethylene and carbon dioxide Under Pressure. *Russ. J. Phys. Chem.* 1964, 38 (9), 1173-1176.

- [100] Johnston, K.P.; Ziger, D.H.; Eckert, C.A. Solubility of Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids. The augmented van der Waals Treatment. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1982, 21, 191-197.
- [101] Güçlüoğlu, Ö., Temelli, F., Correlating the solubility behavior of fatty acids, mono-, di-, and triglycerides, and fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research.*, 2000, 39, 4756–4766.

**CHAPITRE II**

**BASE DE DONNÉES DE SOLUBILITÉ DES  
SOLIDES DANS LES FLUIDES  
SUPERCRITIQUES**

## II.1 INTRODUCTION

L'un des objectifs importants de notre travail est d'évaluer les capacités corrélatives et prédictives de différents modèles d'estimation de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques. En effet pour tester ces différents modèles, il est fondamental de les valider à travers une large base de données de solubilité couvrant différentes familles de soluté solide – solvant supercritique pour différentes conditions opératoires de température et pression. Les principaux critères d'orientation dans le choix des données de solubilité sont la disponibilité, l'abondance, et la précision. Par conséquent, la construction de cette base de données constitue la première tâche importante de notre travail.

A cette fin, une base de données de solubilité a été construite contenant plus de 2900 points expérimentaux collectés à partir de 64 références publiées depuis 1948. Ces données de solubilités expérimentales ont été mesurées par plusieurs auteurs en utilisant différentes méthodes expérimentales [22, 23], et couvrant différentes conditions opératoires de température et de pression. Plusieurs systèmes soluté–solvant regroupant 38 constituants solides représentant différentes familles (aliphatiques, aromatiques, alcools, amines...) et cinq différents fluides supercritiques ont été inclus dans cette base de données.

Cette base de données a été construite dans le but d'être la plus exhaustive, reflétant ainsi la majorité de l'ensemble des solutés solides étudiés dans la littérature et présentant un intérêt industriel ou ayant un impact sur l'environnement. Ceci nous permettrait alors d'effectuer une étude qualitative et quantitative plus concise des différents modèles d'estimation de la solubilité.

## II.2 ELABORATION DE LA BASE DE DONNÉES

### II.2.1 Systèmes Soluté-Solvant

Différents systèmes soluté solide et solvant supercritique ont été inclus dans la base de données. Les données de solubilité d'un même soluté solide dans différents solvants supercritiques nous permettraient de mieux analyser qualitativement différents modèles d'estimation de la solubilité.

#### II.2.1.1 Soluté Solide

Environ 38 solutés solides représentant différentes familles (aliphatiques, aromatiques, alcools, amines,...) ont été inclus dans la base de données. Le tableau II.1 contient les noms des différents solutés solides classés par famille ainsi que leurs formules brutes.

Certaines modèles mentionnés dans les paragraphes [1.2.2.1](#), [1.2.2.2](#), et [1.2.3.2](#) requièrent la connaissance des propriétés physiques du soluté solide pour estimer sa solubilité dans les fluides supercritiques. Le tableau II.1 renferme les informations sur différentes propriétés physiques des solutés solides inclus dans cette base de données. Ces propriétés sont:

- les propriétés critiques: Température critique  $T_c$  et pression critique  $P_c$ ;
- les propriétés géométriques: Facteur acentrique  $\omega$ , le volume de van der Waals  $r_2$  et la surface de van der Waals  $q_2$ ;
- les propriétés de fusion: Température de fusion  $T_m$  et l'enthalpie de fusion  $\Delta H_F$ ;
- les propriétés massique et volumétrique: Masse molaire et volume molaire du solide,  $M$  et  $V_s$  respectivement.

Par ailleurs le tableau II.2 liste les paramètres A et B pour l'estimation de la pression de sublimation des différents solutés solides donnée par l'équation suivante:

$$\text{Log}_{10} P^{\text{sub}} = A - B/T \quad (\text{II.1})$$

Les paramètres A et B ont été soit pris directement de la littérature ou soit calculés dans ce travail. Dans les deux cas, ces deux paramètres sont obtenus par optimisation des mesures expérimentales de la pression de sublimation à différentes température.

**Tableau II.1:** Propriétés thermo physiques des différents solutés solides

Soluté	Formule	M(g/mol)	T <sub>f</sub> (K)	ΔH <sub>f</sub> (J/mol)	V <sub>2</sub> <sup>S</sup> (cm <sup>3</sup> /mol)	r <sub>2</sub>	q <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	ω
acridine	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	179,2	384 [1]	19700 [1]	178 [1]	6,658		890,1 [10]	29,72 [10]	0,428 [10]
anthracène	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	492,5 [1]	28829 [1]	138,9 [1]	6,77	4,48	869,3 [21]	34,86[4]	0,532 [4]
acénaphène	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,2	368 [1]	21462 [1]	144,256 [1]	5,99	3,96	803,15[24]	30,99 [24]	0,3811 [24]
chrysène	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	492,65 [3]	26150 [1]	179 [4]	8,57	5,52	1027,8 [4]	29,28 [4]	0,492 [4]
fluoranthène	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,2	383,34 [3]	18728 [7]	163[1]	7,5	4,72	905 [24]	26,1 [24]	0,587 [24]
fluorène	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	116,23	387,95 [6]	19580 [6]	139,3 [6]	6,39	4,22	826,4 [4]	29,89 [4]	0,406 [4]
naphtalène	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,17	353,2 [1]	19123 [1]	125 [1]	4,98	3,44	748,4 [21]	40,5 [21]	0,302 [21]
phénanthrène	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	372,2 [1]	16465 [1]	182 [1]	6,77	4,48	873 [21]	32,93 [4]	0,429 [4]
pyrène	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	424,2[6]	17111[6]	158,5[6]	7,5	4,72	936 [4]	26,04 [4]	0,509 [4]
perylène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	551,2[6]	32580[6]	340,4[6]	9,3	5,76			
triphenylène	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	470,95[3]	24190 [8]	175[2]	8,57	5,52	1013,6 [4]	29,29 [4]	0,492 [4]
triphénylméthane	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244,3	365,6[6]	20920[6]	240,9[6]	9,51	6,59			
2,3-dimethylnaphtalène	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156,23	377,8[1]	25101[1]	156[1]	6,45	4,57	785 [4]	32,22 [4]	0,424 [4]
2,6-dimethylnaphtalène	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156,23	383,2[1]	25055[1]	199[1]	6,45	4,57	777 [4]	32,22 [4]	0,42 [4]
2,7-dimethylnaphtalène	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156,23	369[8]	23349 [8]	154[8]	6,45	4,57	771 [4]	29,1 [4]	0,42 [4]
9,10-anthraquinone	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	208,23	557[3]	32649,15[3]	145,2[4]			900,55 [4]	33,72 [4]	0,735 [4]
2-aminofluorène	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N	181,2	--	--	--	6,9143	4,636	--	--	--
acide benzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,13	395,4[1]	17317 [1]	112,4 [1]	4,32	3,34	752 [21]	45,6 [21]	0,62 [21]
biphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	342,1 [1]	18601 [1]	132 [1]	6,04	4,24	789 [4]	38,5 [4]	0,372 [4]

Tableau II.1: (Suite)

Soluté	Formule	M (g/mol)	T <sub>f</sub> (K)	ΔH <sub>F</sub> (J/mol)	V <sub>2</sub> <sup>S</sup> (cm <sup>3</sup> /mol)	r <sub>2</sub>	q <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	ω
hexachloroéthane	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	236,7	460	--	113,219 [11]	6,036	4,344			
hexaméthylbenzène	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	228,38	438,7 [6]	20640,0 [6]	152,7[4]	7,59	5,8	758 [21]	24,42 [4]	0,515 [4]
<i>p</i> -quinone	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	108,1	388,15 [4]	18450,0 [7]	82,02[4]			747,3 [4]	50,02 [4]	0,424 [4]
1,4-naphtoquinone	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	158,16	401,65 [4]		111,2[4]			877,5 [4]	40,67 [4]	0,572 [4]
acide laurique	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200,3	316,9 [7]	36650,0 [7]	229 [2]	8,94	7,47	734 [2]	19,45[2]	0,967 [2]
acide palmitique	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256,43	334,97 [3]	42031,4 [3]	285,7 [4]	11,64	9,63	776 [2]	15,09[2]	1,083
acide myristique	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228,38	327,1 [3]	45362,8 [3]	257,5 [4]	10,29	8,55	756 [2]	17,02 [2]	1,025[2]
acide stéarique	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284,5	341,9 [3]	56569,2 [3]	302,4 [4]	12,99	10,71	799[2]	13,57[2]	1,084[2]
6-caprolactam	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO	113,16	342,3 [7]	16096,0 [7]	162 [4]	4,67	3,736	806[4]	47,7[4]	0,477[4]
4,4'-dichlorobiphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	223,1	422,4 [4]	--	155 [4]	7,29	5,128	847,5[4]	30,48[4]	0,453[4]
2,2'-dichlorobiphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	223,1				7,29	5,128			
lindane	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,83	386,38 [7]	25930,0 [7]	157,2	7,428	5,712			
phénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94,1	313,9 [1]	11289,0 [1]	89 [4]	3,55	2,68	694,2 [21]	61,3 [21]	0,438 [21]
1-naphtol	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	144,2	368,15 [3]	23477,5 [3]	117,78 [9]	5,34	3,72			
2-naphtol	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	144,2	396 [1]	17511,0 [1]	118 [1]	5,34	3,72	822,4 [4]	46,91[4]	0,52 [4]
résorcinol (1,3dihydroxybenzene)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110,11	383,15 [3]	21291,6 [3]	86,7[9]	3,91	2,96			
pyrocatechol (1,2dihydroxybenzene)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110,11	378,15 [3]	22756,5 [3]		3,91	2,96			
hydroquinone (1,4dihydroxybenzène)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110,11	444,95 [7]	26500,0 [7]	82,6[9]	3,91	2,96	822 [23]	74,5 [24]	0,6861 [24]
1,10-décane-1,10-diol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	174,3	347,15 [3]	43505,3 [29]	158,4 [10]	8,74	7,8	720,4 [10]	23,7 [10]	1,325 [10]

Tableau II.2 : Coefficients de l'équation (II.1)

Soluté	A	B	unité	intervalle de T(K)	Référence
acridine	13,72	4740,1	Pa	308-343	[12]
anthracène	14,75	5313,7	Pa	308-343	[12]
acénaphène	12,46	4501,8	mmHg	291-366,3	[13], [14],[15] <sup>a</sup>
fluoranthène	14,79	5357,0	Pa	298-358	[16]
fluorène	14,20	4561,8	Pa	308-343	[11]
naphtalène	13,86	3823,1	Pa	250-340	[3] <sup>a</sup>
phénanthrène	14,34	4776,7	Pa	300-360	[3] <sup>a</sup>
pyrène	13,39	4904,0	Pa	308-398	[17]
perylène	ND	ND	ND	ND	ND
triphenylène	14,46	5804,1	Pa	300-340	[2]
triphenylméthane	9,79	5228,0	Bar	308-328	[6]
2,3-dimethylnaphtalène	14,06	4302,5	Pa	308-328	[11]
2,6-dimethylnaphtalène	14,42	4415,9	Pa	308-328	[11]
2,7-dimethylnaphtalène	14,46	4386,7	Pa	308-328	[18]
9,10-anthraquinone	14,05	5618,9	Pa	308-318	[18]
2-aminofluorène	14,86	5469,0	Pa	308-343	[12]
acide benzoïque	14,40	4618,1	Pa	308-343	[12]
biphényl	14,80	4367,4	Pa	308-343	[12]
hexachloroéthane	10,63	2600,0	Pa	308-328	[19] <sup>a</sup>
hexaméthylbenzène	13,13	3855,0	Pa	308-343	[28]
<i>p</i> -quinone	12,12	3276,0	Pa	308-318	[30]
1,4-naphtoquinone	14,73	4739,4	Pa	308-343	[12]
hydroquinone	15,15	5406,0	Pa	318-382	[9], [22] <sup>a</sup>
acide laurique	19,89	7322,0	mmHg	295-314	[3]
acide palmitique	19,34	8069,0	kPa	308-328	[2]
acide myristique	18,74	7291,0	mmHg	311-325	[3]
acide stéarique	20,85	9508,7	Bar	308-338	[20]
lindane	14,62	4972,3	Pa	300-380	[3] <sup>a</sup>
phénol	13,69	3586,4	Pa	309-333	[2]
1-naphtol	10,68	3148,9	Pa	308-328	[12]
2-naphtol	14,81	4923,9	Pa	308-343	[12]
résorcinol	15,14	5018,0	Pa	323-364	[22]
pyrocathécol	14,91	4599,0	Pa	308-389	[22]
2,2'-dichlorobiphenyl	12,96	5019,0	kPa	310-328	[23]
1,10-decanediol	20,90	7217,0	Pa	308-323	[25] <sup>a</sup>
6-caprolactame	15,48	4811,1	Pa	307-324	[27] <sup>a</sup>
4,4'-dichlorobiphenyl	10,59	5417,6	Bar	313-323	[26] <sup>a</sup>
chrysène	P <sup>sub</sup> = 4,17E-6 Pa à T=308K			308	[2]

<sup>a</sup>/ données interpolées dans ce travail. ND: données non disponibles.

### II.2.1.2 Solvant Supercritique

Cinq fluides supercritiques, le gaz carbonique CO<sub>2</sub>, l'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, l'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, le chlorotrifluoromethane CClF<sub>3</sub> connu sous le nom de R13, et le trifluoromethane CHF<sub>3</sub> connu sous le nom de R23 ont été inclus dans la base de données. Il faudrait signaler que, comparativement aux autres solvants, le CO<sub>2</sub> supercritique a été le solvant de choix dans la majorité des travaux disponibles dans la littérature pour l'étude de la solubilité des solides. Ceci est expliqué par ses valeurs relativement faibles de température et de pression critiques, sa grande pureté à bas prix, ainsi que sa grande disponibilité et capacité de servir de remplacement des solvants organiques traditionnels. Le tableau II.3 contient les propriétés critiques, le facteur acentrique, ainsi que la surface et le volume de van der Waals des différents solvants inclus dans la base de données.

**Tableau II.3** : Propriétés des Solvants Supercritiques

Solvant	Formule	M (g/mole)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	ω	r <sub>1</sub>	q <sub>1</sub>
Gaz carbonique	CO <sub>2</sub>	44	304,13	73,8	0,239	1,296	1,261
Éthane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	305,33	48,8	0,090	1,802	1,696
Éthylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28	282,35	50,4	0,089	1,488	1,574
R13	CClF <sub>3</sub>	104,46	302,35	38,7	0,198	2,172	2,100
R23	CHF <sub>3</sub>	70	299,3	48,6	0,260	1,548	1,578

### II.2.2 Compilation de la Base de Données

La construction de la base de données constitue la première étape importante de ce travail. Cette base de données contient plus de 2900 points expérimentaux collectés à partir de 64 références publiées depuis 1948. 66 systèmes soluté-solvant regroupant 38 constituants solides représentant différentes familles (aliphatiques, aromatiques, alcools, amines...) et cinq différents fluides supercritiques ont été inclus dans cette base de données.

Le tableau II.4 liste les différents systèmes soluté-solvant utilisés dans ce travail et inclus dans cette base de données, ensemble avec le nombre de données de solubilité expérimentales pour chaque système, les valeurs limites minimales et maximales des conditions opératoires, ainsi que les références bibliographiques. Les informations détaillées sur la liste complète des

références bibliographiques, à partir des quelles les données de solubilité expérimentales ont été prises, sont fournies dans le tableau II.5. Ces données de solubilités expérimentales ont été mesurées par plusieurs auteurs en utilisant différentes méthodes expérimentales [22,23], et couvrant différentes conditions opératoires de température et de pression.

**Tableau II.4:** Systèmes Soluté-Solvant

Système soluté-solvant	N	intervalle de T(K)	intervalle de P (bar)	Intervalle de $\rho_r$ (-)	Références
acridine-CO <sub>2</sub>	32	308,1-343,1	101,6-364,1	0,65-1,97	L24, L37
anthracene- CO <sub>2</sub>	206	298-343,1	92,6-470	0,66-2	L20,L23,L28,L29, L30,L31,L32,L33, L34
acenaphtene- CO <sub>2</sub>	45	308-348	121,6-354,6	0,7-1,99	L35
chrysene- CO <sub>2</sub>	11	308	84-251	1,6-1,91	L26
fluoranthene-CO <sub>2</sub>	68	308-348	86-354,6	0,62-1,99	L35, L26
fluorene-CO <sub>2</sub>	146	308,1-343,1	80,9-483,4	0,6-1,98	L18, L19, L23
naphtalene-CO <sub>2</sub>	242	308-338,05	75,4-400	0,51-1,98	L1- L17
Phenanthrene-CO <sub>2</sub>	281	308,1-343,1	82,2-414,5	0,56-2	L12,L17,L18,L19, L20,L21, L22, L24,L25,L26,L63
pyrene-CO <sub>2</sub>	235	308,1-343,1	83,4-483,4	0,78-1,99	L18, L19, L20,L27
perylene-CO <sub>2</sub>	19	323-333	172,5-350	1,44-1,91	L20
triphenylene-CO <sub>2</sub>	53	308-328	85-355,6	0,83-1,99	L35, L27
triphenylmethane-CO <sub>2</sub>	111	308,1-328,1	73,7-414,5	0,507-1,99	L19, L38,
2,3-dimethylnaphtalene-CO <sub>2</sub>	25	308-328,1	99-280	0,68-1,96	L21, L25
2,6-dimethylnaphtalene-CO <sub>2</sub>	23	308-328,2	79-280	0,63-1,96	L8, L21
2,7-dimethylnaphtalene-CO <sub>2</sub>	10	308,2-328,2	88-249	0,69-1,91	L8
9,10-anthraquinone-CO <sub>2</sub>	16	308-318	84,1-306,3	0,71-1,98	L36
2-aminofluorene-CO <sub>2</sub>	15	318,1-343,1	116-364	0,7-1,97	L24
acide benzoïque -CO <sub>2</sub>	75	308,05-343,2	101-364,1	0,64-1,97	L24, L37, L25, L21, L39
biphenyl-CO <sub>2</sub>	57	308,1-330,6	80-379,46	0,55-1,99	L9, L5, L12
hexachloroethane-CO <sub>2</sub>	15	308-328	97-280	0,65-1,96	L21,
hexamethylbenzene-CO <sub>2</sub>	20	308,1-343,1	104,3-483,5	0,79-1,98	L19, L63
p-quinone-CO <sub>2</sub>	18	308-318	86,1-292,1	0,63-1,97	L54
1,4-naphtoquinone-CO <sub>2</sub>	25	313-343,2	84,6-364	0,54-1,97	L24, L64
hydroquinone-CO <sub>2</sub>	61	308-363	83,6-350	0,6-1,98	L33, L42
acide laurique (dodecanoïque)-CO <sub>2</sub>	24	308-318	77-260	0,53-1,94	L43, L44, L45
acide palmitique-CO <sub>2</sub>	27	308-328	91-248	1,1-1,9	L43, L52, L53
acide myristique (tétradécanoïque)-CO <sub>2</sub>	24	308-318	128,5-226,5	1,47-1,89	L43, L44,
acide stearique-CO <sub>2</sub>	28	308-338	90-237	0,94-1,91	L56, L60, L57, L58
6-caprolactam-CO <sub>2</sub>	27	307-324	101-208	1,5-1,81	L46

Tableau II.4 : (Suite)

Système Soluté-Solvant	N	intervalle de T(K)	intervalle de P (bar)	Intervalle de $\rho_r(-)$	Références
2,2'-dichlorobiphenyl-CO2	48	313-333	100-300	0,62-1,94	L49
lindane-CO2	10	313,1-333,1	100-220	0,62-1,83	L50
Phénol-CO2	73	309,1-333,2	79,3-249,43	0,51-1,91	L40, L41
1-naphtol-CO2	64	308-328,1	88,7-296,5	0,54-1,98	L33, L51
2-naphtol-CO2	48	308,05-343,2	100-363,6	0,65-1,99	L24, L37, L29
résorcinol-CO2	28	308,1-338,1	121,6-405,3	0,84-1,97	L55
pyrocatechol-CO2	28	308,1-338,1	121,6-405,3	0,84-1,97	L55
1,10-decanediol-CO2	15	318-328	133,7-307,3	1,26-1,91	L47
acridine - éthane	26	308,2-343,2	52,8-364	0,51-1,99	L24
acridine - R23	11	318,1-328,1	65,5-217	0,58-1,91	L24
acridine - R13	8	318,1-328,1	67-216	1,14-1,99	L24
2-aminofluorene - éthane	18	318,1-343,2	65,9-364	0,56-1,98	L24
anthracène - éthylène	27	323,1-358,1	104,4-414,7	0,75-1,97	L59
anthracène - éthane	13	308,1-343,1	104,3-345,6	1,49-1,99	L24
anthracène - R23	6	328,1-343,2	91,8-299	1,11-1,96	L24
acide benzoïque - éthane	24	308,2-343,2	61,6-363,5	0,56-1,98	L24
acide benzoïque - éthylène	15	318-338	120-280	1,04-1,86	L21
acide benzoïque - R23	8	318,2-328,2	65,5-211,4	0,58-1,89	L24
acide benzoïque - R13	10	318,1-328,2	60,5-182,5	0,94-1,93	L24
biphenyl - éthane	8	308,1-318,3	70,5-180	1,32-1,94	L24
2,3-dimethylnaphtalene - éthylène	18	308-328	77-280	0,64-1,93	L21
2,6-dimethylnaphtalene - éthylène	18	308-328	78-280	0,62-1,94	L21
pyrène - éthane	15	333-333	100,2-314,5	1,37-1,98	L20
naphtalène - éthylène	166	285-323,1	54,5-303,9	0,52-1,99	L1, L6, L61, L62
naphtalène - éthane	48	308-328,2	48,1-250	0,56-1,99	L24, L59
naphtalène - R23	14	308-328,2	60,5-240,8	0,59-1,92	L24,
naphtalène - R13	14	308-328,1	50,1-200,3	0,65-1,96	L24
phénanthrène - éthylène	42	298,1-343,1	69,9-280	0,44-1,49	L59, L21, L19
phénanthrène - éthane	17	313,1-333,1	69,9-264	0,76-1,95	L19
phénanthrène - R23	7	318,1-328,1	80-202	0,91-1,87	L19
2-naphtol - éthane	22	308,1-343,2	61-364	0,56-1,98	L24
2-naphtol - R23	9	328,1-343,2	79-364	0,64-1,95	L24
2-naphtol - R13	7	328,1-343,1	73-259	0,94-1,9	L24
1,4-naphtoquinone - éthane	23	308,1-343,1	63-364	0,51-1,98	L24
1,4-naphtoquinone - R23	10	318,1-328,1	66-228	0,59-1,92	L24
1,4-naphtoquinone - R13	9	318,1-328,1	56,3-246	0,8-1,97	L24

**Tableau II.5** : Références bibliographiques des données de solubilité

L1: Russian journal of physical chemistry 1964;38: 9	L33: J. Chem. Eng. Data 1995, 40, 953-858
L2: J. Supercritical Fluids. 1996; 9: 3	L34: Utilisation des fluides supercritiques pour l'extraction des fullerènes, thèse: Bordeaux 1, France
L3: J. Chem. Eng. Data 1998; 43: 400-402	L35: J. Chem. Eng. Data 2000, 45, 53
L4: J. Chem. Eng. Data 1999; 48: 951-957	L36: J. Chem. Eng. Data 1997, 42, 463-466
L5: J. Chem. Eng. Data 1980; 25, 4, 326-329	L37: Ind. Eng. Chem. Res 26, 1, 1987, 56-65
L6: J. Supercritical. Fluids 1988; 1: 1	L38: J. Supercritical Fluids 2004, 32, 115–121
L7: J. Chem. Eng. Data 1989, 36: 4, 430-432	L39: Fluid Phase Equilibria 2004, 226, 9-13
L8: J. Chem. Eng. Data 1993, 38, 3,	L40: J. Chem. Eng. Data 1980, 25, 257-259
L9: Fluid Phase Equilibria 1992; 81:321-341	L41: Hwahak Konghak Journal 1993, 31, 6, 637
L10: Fluid Phase Equilibria 1995, 107, 189-200	L42: Fluid Phase Equilibria 2002, 200, 31-39
L11: Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 4609-4614	L43: J. Chem. Eng. Data 1988, 33, 3, 327-333
L12: J. Supercritical. Fluids 1995, 8, 1, 15-19	L44: J. Chem. Eng. Data 2008, 53, Vol. 11
L13: J. chem. Eng. Data 1988, 33, 1 , 35-37	L45: J. Am. Oil. Chem. Soc. 1992, 69, p. 1069
L14: J. Chem. Eng. Data 1985, 30, 1	L46 : J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 1418-1420
L15: J. Physical Chemistry 1986, 90, 17	L47: J. Chem. Eng. Data 1986, 31, 285-288
L16: J. Chem. Eng. Data 2000, 45: 464-466	L48: Ind. Eng. Chem. Res 1995, 34, 340-346
L17: J. Chem. Eng. Data 2000, 45: 358-361	L49: J. Supercritical Fluids 1999, 14, 197-211
L18: J. Chem. Eng. Data 1990, 35: 355-360	L50: J. Chem.Eng.Data 1995, 40, 3, 593-597
L19: Ind. Eng. Chem. Fundamentals 1982, 21, 3	L51: Fluid Phase Equilibria 1987, 34, 37-47
L20: J. Supercritical Fluids 1997, 10, 175-189	L52: J. Chem. Eng. Data 1991, 36, 4, 430-432
L21: J. Chem. Eng. Data 1981, 26, 1, 47-51	L53: J. Chem. Eng. Data 1988, 33, 230-234
L22: Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1984, 88, 865-869	L54: J. Chem. Eng. Data 1997, 42, 463-466
L23: Phys. Chem. 1984, 88, 865-869	L55: Fluid Phase Equilibria 1998, 152, 299-305
L24: J. Chem. Eng. Data 1986, 31, 2, 204-212	L56: J. Chem. Eng. Data 1993, 38, 506-508
L25: J. Chem. Eng. Data 2001, 46, 5, 1156-1159	L57: J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 2913–2917
L26: J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 1466-1469	L58: J. Chem. Thermodynamics 2010, 42, 193–197

Tableau II.5 : (Suite)

L27: Ind. Eng. Chem. Res 1995, 34, 340-346	L59: AIChE journal 1981, 27, No 5, 773-779
L28: J. Chem. Eng. Data 1987, 32, 148-150	L60: J. Chem. Eng. Data 1989, 34, 184-187
L29: Fluid Phase Equilibria 2003, 207, 183-192	L61: J. Amer. Chem. Soc. 1953, 57, 575-578
L30: Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, 7, 1476-1482	L62: J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 4085-4089
L31: J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 97-100	L63: J. Chem. Eng. Data 1986, 31, 3, 303-308
L32: J. Chem. Eng. Data 1997, 42, 636-640	L64: AIChE Journal 2001. 47. 11. 2566-72

### II.3 Conclusion

En conclusion, nous avons décrit dans ce chapitre les détails relatifs à la construction de la base de données de solubilités des solides dans les fluides supercritiques. Cette base de données contient plus de 2900 points expérimentaux de 38 solutés solides représentant différentes familles de molécules. Ces données ont été collectées à partir de 64 références bibliographiques publiées depuis 1948 et couvrant différentes conditions opératoires de température et de pression.

La construction d'une telle base de données aussi large nous permettra de bien évaluer les capacités corrélatives des différents modèles d'estimation de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques et qui fera l'objet de notre étude dans le chapitre suivant.

## II.4 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Selma E. Guigard and Warren H. Stiver, A density-dependant solute parameter for correlating solubilities in supercritical fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 3786-3792.
- [2] Cheng-Chia Huang, Muoi Tang, Wei-Han Tao<sup>1</sup>, Yan-Ping Chen, Calculation of the solid solubilities in supercritical carbon dioxide using a modified mixing model, *Fluid Phase Equilibria*, 2001,179, 67–84.
- [3] Lide. D.R, Ed, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed 2003-2004.
- [4] Kong-Wei Cheng, Muoi Tang, Yan-Ping Chen, Calculations of solid solubility in supercritical fluids using a simplified cluster solvation model, *Fluid Phase Equilibria*, 2003,214, 169-186.
- [5] William J. Schmitt and Robert C. Reid, Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids, *J. Chem. Eng. Data* 1986, 31, 204-212.
- [6] S. Garnier, E. Neau, P. Alessi, A. Cortesi, I. Kikic, Modelling solubility of solids in supercritical fluids using fusion properties, *Fluid Phase Equilibria* 1999, 158-160, 491-500.
- [7] NIST database: <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html> .
- [8] Stiver, W. H., Guigard, S.E., Beausoleil, Predicting Ternary Solubilities using a Solubility Parameter Approach, in *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*, Atlanta, Georgia, USA, April 8-12, 2000.
- [9] Philippos Coutisikos, Kostis Magoulas, and Dimitrios Tassios, Solubilities of Phenols in Supercritical Carbon Dioxide , *J. Chem. Eng. Data* 1995,40, 953-958.
- [10] M. Mukhopadaya and G.V. Raghuram Rao, Thermodynamique Modeling for Supercritical Fluid Process Design, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 922-930
- [11] Ziger, Eckert, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 22, 1983,582-588
- [12] William J. Schmitt and Robert C. Reid, Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids, *J. Chem. Eng. Data* 1986, 31, 204-212.
- [13] Jillian L. Goldfarb and Eric M. Suuberg, Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Ten Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Determined via the Knudsen Effusion Method, *J. Chem. Eng. Data* 2008, 53, 670–676.
- [14] Ann G. Osborn and Donald R. Douslin, Vapor Pressures and Derived Enthalpies of Vaporization for Some Condensed-Ring Hydrocarbons, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1975,20, 3.

- [15] Ariyuki AIHARA, Estimation of the energy of hydrogen bonds formed in crystals. I. sublimation pressures of some organic molecular crystals and the additivity of lattice energy, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1959, 32, 1242
- [16] Alessandro Delle Site, The vapor pressure of environmentally significant organic chemicals: A review of methods and data at ambient temperature, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1997, 26, 1
- [17] Vahur Oja and Eric M. Suuberg, Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives, *J. Chem. Eng. Data* 1998, 43, 486-492
- [18] Z. Huang, S. Kawi, Y.C. Chiew, Application of the perturbed Lennard–Jones chain equation of state to solute solubility in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 216 , 111–122
- [19] R T Kurnik, S J Holla, and R C Reid, Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene, *J. Chem. Eng. Data* 1981, 26, 47-51
- [20] Tochigi, Iizui, Kojima , High pressure vapor-liquid and solid-gas equilibria *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 3731-3740
- [21] Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Bruce E. Poling, "The properties of gases and liquids" fourth edition, McGraw-Hill, Inc. NY 10020.
- [22] Sergey P. Verevkin, Svetlana A. Kozlova, Di-hydroxybenzenes: Catechol, resorcinol, and hydroquinone Enthalpies of phase transitions revisited, *Thermochimica Acta*, 2008, 471, 33–42.
- [23] Stephenson, R. M.; Malonowski, S. *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier: New York, N. Y., 1987.
- [24] Logiciel de simulation ProSim.
- [25] Kenneth J. Pennisi and Eldred H. Chimowitz, Solubilities of Solid 1,10-Decanediol and a Solid Mixture of 1,10-Decanediol and Benzoic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 1986, 31, 285-288.
- [26] Enping Yu, Miroslav Richter, Pairu Chen, Xiaorong Wang, Zhuohong Zhang, and Lawrence L. Tavlarides, Solubilities of Polychlorinated Biphenyls in Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 340-346.
- [27] Laitinen Antero, Jaentti Matti, Solubility of 6-Caprolactam in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41(6), 1418-1420.
- [28] Thèse de VàsQUEZ: <http://grad.uprm.edu/tesis/escobarvasquez.pdf>

- [29] L. Li, Z.-C. Tan, S.-H. Meng and Y.-J. Song, Thermochemical study of 1,10-decanediol, *Thermochim. Acta* 1999, 342, 53.
- [30] Philippos Coutsikos, Kostis Magoulas, et Dimitrios Tassios, Solubilities of *p*-Quinone and 9,10-Anthraquinone in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 42(3), 463-466.

**CHAPITRE III**  
**EVALUATION CORRÉLATIVE DES**  
**DIFFÉRENTS MODÈLES D'ESTIMATION**  
**DE LA SOLUBILITÉ**

### III.1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédant on avait fourni les détails relatifs à la construction de la base de données de solubilité des solides dans les fluides supercritiques. Nous avons aussi décrit d'une façon détaillée le contenu de cette base ainsi que son utilité, ce qui constituait le premier objectif de notre travail.

Comme il a été mentionné précédemment dans la section [1.2](#), plusieurs modèles existent dans la littérature pour l'estimation de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques. Ces modèles empiriques ou semi-empiriques ont été soit testés sur un intervalle restreint de données de solubilités et de conditions de température et de pression, ou soit plus utilisés pour des objectifs corrélatifs que prédictifs. Par conséquent les deux questions suivantes surviennent:

1. Qu'en est-il de la validité de ces différents modèles s'ils sont testés sur un large intervalle de données de solubilités et des conditions de température et de pression?
2. Et quelles sont leurs capacités prédictives?

Pour répondre à ces questions, le deuxième objectif de notre travail consiste à effectuer une étude sur les capacités corrélatives de ces différents modèles. Cette étude est accomplie en deux étapes:

1. La première étape consiste à transformer les équations des différents modèles en une forme adimensionnelle: Dans la littérature, les unités utilisées pour la concentration du soluté et la densité diffèrent d'un modèle à un autre; par conséquent les paramètres de régression contenus dans chaque modèle sont dépendants des unités utilisés pour les obtenir. Ainsi pour pouvoir comparer d'une façon consistante et efficace les capacités des différents modèles, il est important de pouvoir comparer des paramètres possédant les mêmes unités. À cette fin, les différentes équations représentant les différents modèles seront transformées en utilisant des coordonnées réduites afin d'obtenir des paramètres adimensionnels.
2. La deuxième étape consiste à tester les capacités corrélatives des différents modèles d'estimation de la solubilité: La capacité corrélative de chaque modèle est testée sur l'ensemble des points expérimentaux de données de solubilité pour chaque couple soluté-solvant contenu dans la base de données à différentes température et pression. Dans cette partie, les paramètres de chaque modèle seront

régressés en utilisant l'ensemble des données de solubilité pour chaque couple soluté-solvant.

Les capacités corrélatives de chaque modèle seront évaluées en comparant les valeurs de l'erreur relative moyenne absolue, AARD, déjà définie dans la section [1.3.2](#) par l'équation (I.50). Les paramètres des modèles empiriques et semi-empiriques sont déterminés en utilisant l'outil Solveur dans Excel (Microsoft ; Redmond, WA) comme fait par Sparks et *al.* [4] en minimisant la fonction objective définie par l'équation (I.50).

## III.2 FORMES ADIMENSIONNELLES DES MODELES

Les unités des paramètres des différents modèles cités dans la section 1.2 dépendent des unités utilisées pour les obtenir. En effet dans la littérature les unités utilisées pour la concentration du soluté et de la densité du solvant varient d'un travail à un autre, et par conséquent les unités des constantes de chaque modèle. Cependant, il est avantageux de pouvoir évaluer les différents modèles en se basant sur la même règle. Pour se faire, il est intéressant de représenter chaque modèle par une forme d'équation adimensionnelle.

### III.2.1 Modèles Linéaires $y$ vs $\rho$

Dans le modèle de Chrastil, l'unité du terme à droite de l'équation 1.42 est différente de celle du terme à gauche car la constante d'association  $k$  est habituellement différente de 1 (Chrastil [1]). Évidemment, cette inconsistance ne représente pas en soit une entrave à l'utilisation de cette équation du moment que les unités de chaque variable soient bien spécifiées. Cependant pour éviter cette inconsistance, il est avantageux d'utiliser des variables adimensionnelles. Le modèle de Chrastil s'écrit d'après l'équation (I.42) comme suit:

$$c_2 = \rho_1^k \exp(a + b/T) \quad (\text{I.42})$$

Dans cette équation la concentration du soluté dans la phase supercritique  $c_2$  et la densité du solvant  $\rho_1$  sont exprimées en  $\text{kg/m}^3$ . La forme adimensionnelle de l'équation de Chrastil pourrait être écrite comme suit:

$$c_{r2} = \rho_{1r}^k \exp(a + b/T_r) \quad (\text{III.2})$$

Où

$$c_{r2} = c_2/\rho_{1c} ; \rho_{r1} = \rho_1/\rho_{1c} \quad T_r = T/T_c$$

$\rho_{1c}$  et  $T_c$  sont la densité critique et la température critique du solvant.  $\rho_{1r}$  et  $T_r$  sont la densité réduite du solvant et la température réduite respectivement.

La concentration du soluté  $c_2$  est reliée à sa fraction molaire  $y_2$  par la relation suivante:

$$c_2 = \frac{\rho_1 M_2 y_2}{M_1 (1 - y_2)} \quad (\text{III.3})$$

Où  $M_1$  et  $M_2$  sont les masses molaires du solvant et du soluté respectivement. En incorporant l'équation (III.3) dans les équations (III.2) et sachant que la concentration du soluté dans la

phase supercritique est très faible donc presque négligeable devant celle du solvant, i.e.,  $1-y_2 \sim 1$ , on obtient alors:

$$\ln y_2 = k' \ln(\rho_{1r}) + (\alpha + \beta/T_r) \quad (\text{III.4})$$

$$\text{Ou } \alpha = a - \ln\left(M_2/M_1\right); \beta = b \text{ et } k' = k - 1$$

L'équation de Chrastil pourrait alors aussi s'écrire:

$$y_2 = \rho_{1r}^{k'} \exp(\alpha + \beta/T_r) \quad (\text{III.5})$$

La même procédure pourrait être appliquée aux équations d'Adachi-Lu [2], del Val et Aguilera [3], et Sparks et al [4], on obtient alors les nouvelles formes adimensionnelles suivantes:

Équation d'Adachi-Lu originale:

$$c_2 = \rho_1^{(e_0 + e_1 \rho_1 + e_2 \rho_1^2)} \exp(a + b/T) \quad (\text{I.43})$$

Équation d'Adachi-Lu adimensionnelle:

$$y_2 = \rho_{1r}^{(e_0 + e_1 \rho_{1r} + e_2 \rho_{1r}^2)} \exp(\alpha + \beta/T_r) \quad (\text{III.6})$$

Équation de del Valle et Aguilera originale:

$$c_2 = \rho_1^k \exp(a + b/T + c/T^2) \quad (\text{I.44})$$

Équation de del Valle et Aguilera adimensionnelle:

$$y_2 = \rho_{1r}^{k'} \exp(\alpha + \beta/T_r + \gamma/T_r^2) \quad (\text{III.7})$$

Équation de Sparks et al originale, forme linéaire de  $k$  vs  $\rho$ :

$$c_2 = \rho_1^{(e_0 + e_1 \rho_1)} \exp(a + b/T + c/T^2) \quad (\text{I.45a})$$

Équation de Sparks et al. adimensionnelle, forme linéaire de  $k$  vs  $\rho$ :

$$y_2 = \rho_{1r}^{(e_0 + e_1 \rho_{1r})} \exp(\alpha + \beta/T_r + \gamma/T_r^2) \quad (\text{III.8})$$

### III.2.2 Modèles de Pression et de Température basés sur la Densité $\rho$

Les équations de Mendez-Teja [5] et Wang et Tavlarides [6] sont dimensionnellement consistantes. Cependant, il est toujours avantageux de les exprimer en coordonnées adimensionnelles ou réduites pour des fins de comparaison. Par conséquent, les paramètres de ces deux modèles obtenus par ces auteurs en utilisant différentes unités, seront dimensionnellement identiques et alors faciles à comparer.

Les équations de Mendez-Teja et Wang et Tavlarides sont données par:

$$T \ln E = T \ln \frac{y_2 P}{p_2^{sub}} = A + B \rho_1 \quad (\text{I.47})$$

$$T \ln(y_2 P) = A' + B' \rho_1 + C' T \quad (\text{I.48})$$

$$\frac{1}{T[\ln(E) - \ln(Z)]} = R \left( \frac{c}{b} + \frac{V_1}{b} \right), \text{ ou } (V_1 = 1/\rho_1) \quad (\text{I.49})$$

Ces équations sont exprimées en termes de coordonnées réduites, comme suit:

$$T_r \ln E = T_r \ln \frac{y_2 P}{p_2^{sub}} = \alpha + \beta \rho_{1r} \quad (\text{III.9})$$

$$\text{Ou } \alpha = A/T_c; \beta = B \rho_{1c}/T_c$$

$$T_r \ln(y_2 P_r) = \alpha' + \beta' \rho_{1r} + \gamma' T_r \quad (\text{III.10})$$

$$\text{Ou } P_r = P/P_c; \alpha' = A'/T_c; \beta' = B \rho_{1c}/T_c; \gamma' = C' - T_r \ln(P_c)$$

$$\frac{1}{T_r[\ln(E) - \ln(Z)]} = \alpha \left( \beta + \frac{1}{\rho_{1r}} \right) \quad (\text{III.11})$$

$$\text{Où } \alpha = \frac{T_c R}{\rho_{1c} b}; \beta = c \rho_{1c}$$

### III.2.3 Modèles basés sur une équation d'état cubique

L'équation (I.6) utilisée pour l'estimation de la solubilité à partir d'une équation d'état cubique, et l'équation (I.16) représentant la forme simplifiée du coefficient de fugacité du soluté solide selon l'équation d'état de Peng-Robinson sont dimensionnellement consistantes et adimensionnelles. Cependant les paramètres d'interaction  $a_2$  et  $b_2$  ne le sont pas. Pour des

fins de comparaison, Il est alors avantageux de les transformer en coordonnées adimensionnelles. On a alors :

$$y_2 = \left( \frac{P_2^{sub}}{P} \right) \frac{\exp\left(\frac{v_2^{gs}}{RT}(P - P_2^{sub})\right)}{\Phi_2^{fs}} \quad (\text{I.6})$$

$$\ln \Phi_2^{fs} = (b_2/b_1)(Z - 1) - \ln[P(V - b_1)/RT] - (a_1/8^{1/2}RTb_1)[2(a_2/a_1)^{1/2} - (b_2/b_1)] \ln[(V + 2.414b_1)/(V - \sqrt{2}b_1)] \quad (\text{I.16})$$

Les paramètres  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  et  $b_2$  sont exprimés en  $\text{Pa} \cdot (\text{m}^3/\text{mol})^2$  et  $\text{m}^3/\text{mol}$  respectivement.

La forme adimensionnelle de ces paramètres s'écrira alors comme suit :

$$a'_1 = (a_1 \rho_{1c}^2 / P_{1c}) \quad (\text{III.12a})$$

$$a'_2 = (a_2 \rho_{1c}^2 / P_{1c}) \quad (\text{III.12b})$$

$$b'_1 = (b_1 \rho_{1c}) \quad (\text{III.13a})$$

$$b'_2 = (b_2 \rho_{1c}) \quad (\text{III.13b})$$

## III.3 CAPACITÉS CORRÉLATIVES DES DIFFÉRENTS MODÈLES DE SOLUBILITÉ

### III.3.1 Modèles Linéaires $y$ vs $\rho$

- Vu leurs grandes dimensions, les tableaux regroupant les résultats détaillés incluant les valeurs des paramètres d'optimisation de chaque modèle ainsi que les erreurs obtenues sont présentés dans l'annexe AIII situé à la fin de ce chapitre.

Le tableau AIII.1 décrit les capacités corrélatives des modèles suivants d'estimation de la solubilité :

- Le modèle de Chrastil, décrit par l'équation (III.5) ;
- Le modèle de del Valle-Aguillera représenté par l'équation (III.7);
- Le modèle de Sparks et *al.* donné par l'équation (III.8).

Le tableau AIII.1 liste les paramètres optimisés de chaque modèle sous leurs formes adimensionnelles. Ces paramètres ont été obtenus par régression sur l'ensemble des données de solubilité expérimentales pour chaque couple soluté-solvant. Ce tableau décrit aussi les capacités corrélatives de chaque modèle en termes d'écart moyen absolu relatif, AARD (%).

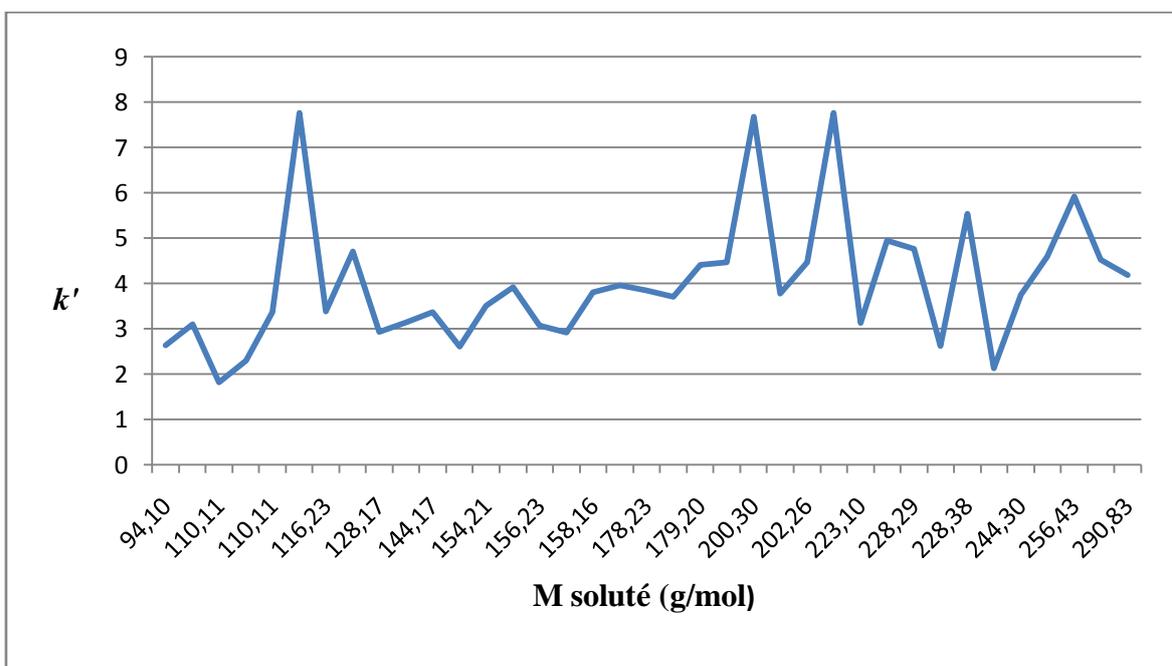
#### III.3.1.1 Analyse Qualitative des Modèles Linéaires $y$ vs $\rho$

L'ensemble des figures III.1 et III.2 montrent la variation du paramètre  $k'$  de l'équation de Chrastil [1] et de Val-Aguillera [3] en fonction de la masse moléculaire du soluté pour différents solvants. Le terme  $k'$  désigne un terme d'association ou en d'autres mots représente le nombre de molécules du solvant supercritique associées à la molécule du soluté solide selon le modèle de Chrastil [1] (I.2.3.1).

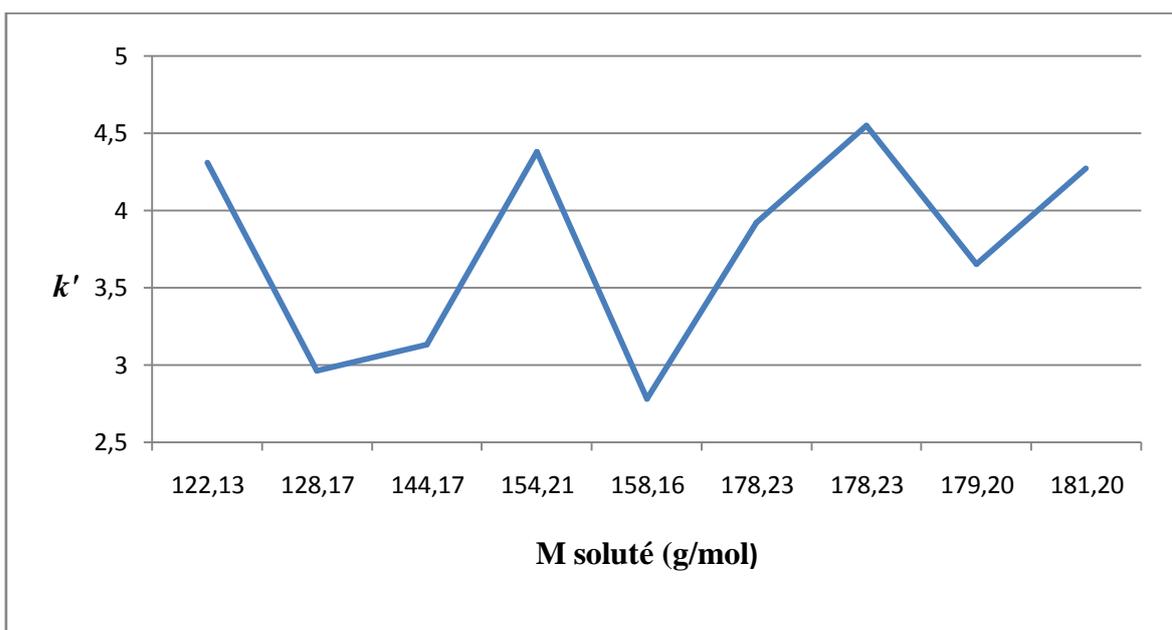
En effet, une augmentation de la constante  $k'$  en fonction de la masse moléculaire du soluté suggère que la solubilité du soluté solide est globalement contrôlée par l'effet de la densité du solvant supercritique et non par les interactions moléculaires soluté-solvant. Cependant, l'ensemble des figures (III.1) et (III.2) démontrent clairement qu'on ne peut établir aucune relation directe entre la constante  $k'$  et la masse moléculaire du soluté. Cette constante varie aléatoirement avec la masse moléculaire du soluté.

Les figures (III.3) comparent les capacités corrélatives des différents modèles en termes d'écart moyen absolu relatif, AARD(%) pour différents solutés et pour chaque solvant supercritique. Ces histogrammes de comparaison montrent qu'en général et dans la majorité des couples soluté-solvant, que le modèle de Sparks et *al.* [4] représente mieux les

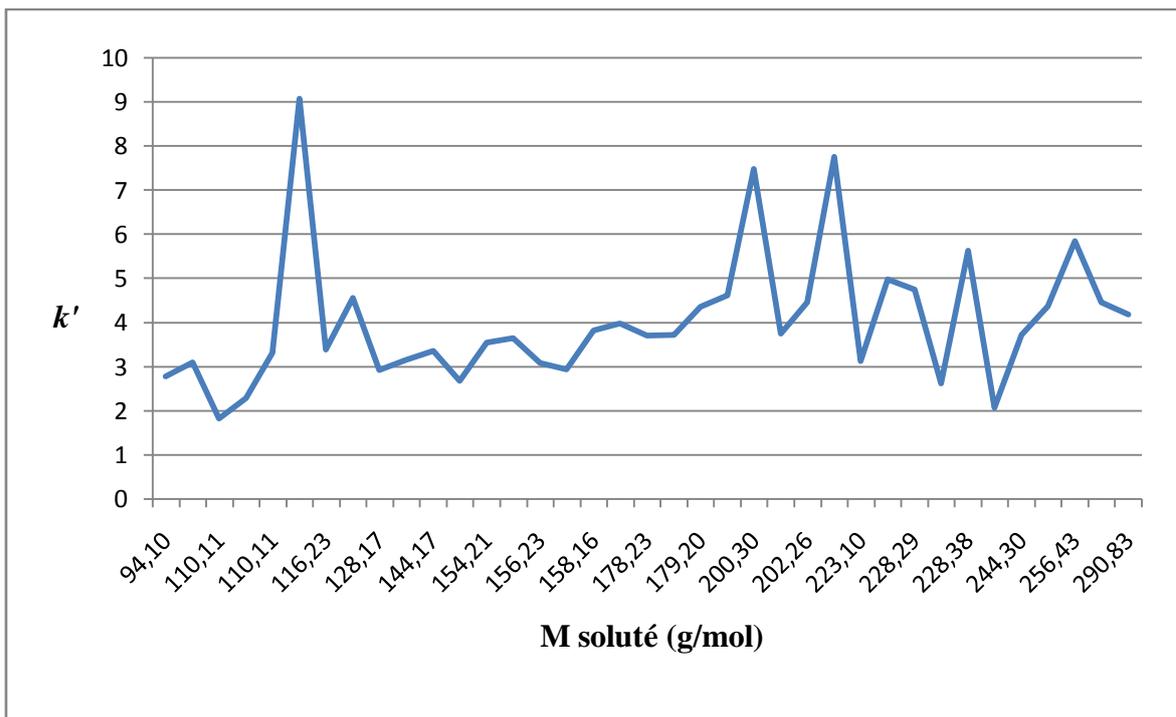
données de solubilité que les modèles de Chrastil [1] et del Val-Aguillera [3]. Dans ce modèle le paramètre  $k'$  n'est plus considéré comme constante mais varie en fonction de la densité du solvant. Cette variation vient renforcer l'hypothèse que la solubilité du soluté n'est pas juste contrôlée par l'effet de la densité du solvant, i.e., nombre de molécules de solvant supercritique associées à celles du soluté solide, mais aussi par l'effet des interactions entre ces deux molécules.



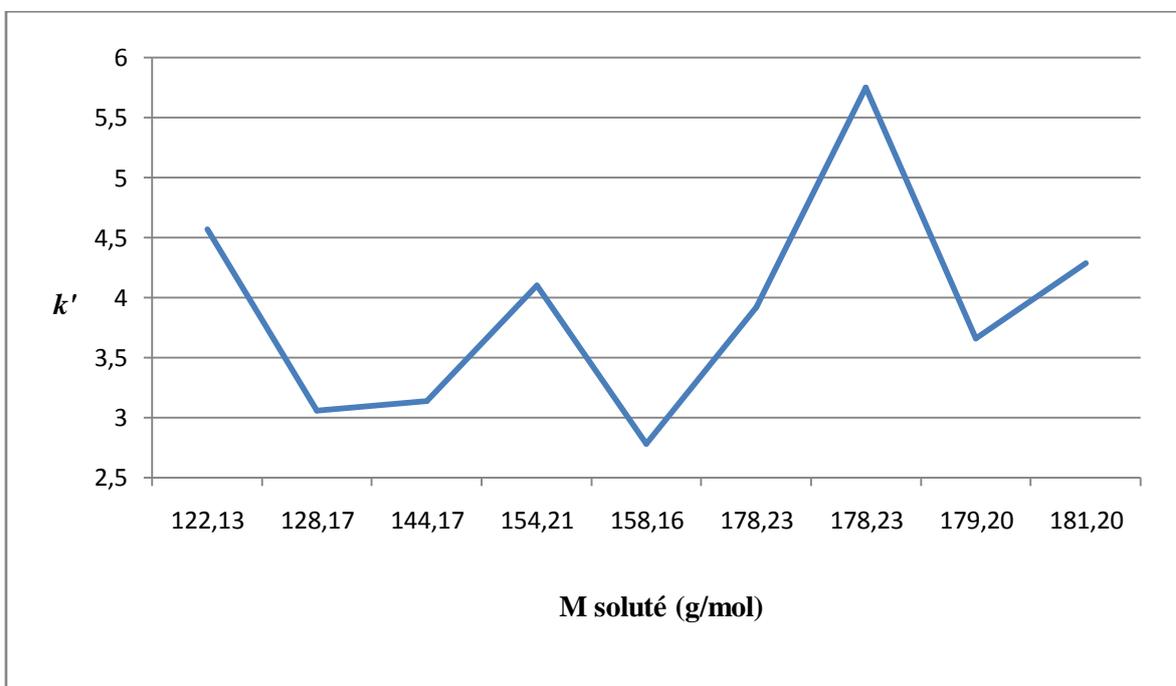
**Figure III.1a** Variation de  $k'$  vs Masse Moléculaire du Soluté - Solvant  $\text{CO}_2$  – Équation de Chrastil



**Figure III.1b** Variation de  $k'$  vs Masse Moléculaire du Soluté - Solvant Ethane - Equation de Chrastil



**Figure III.2a** Variation de  $k'$  vs Masse Moléculaire du Soluté - Solvant  $\text{CO}_2$  - Equation de del Valle-Aguillera



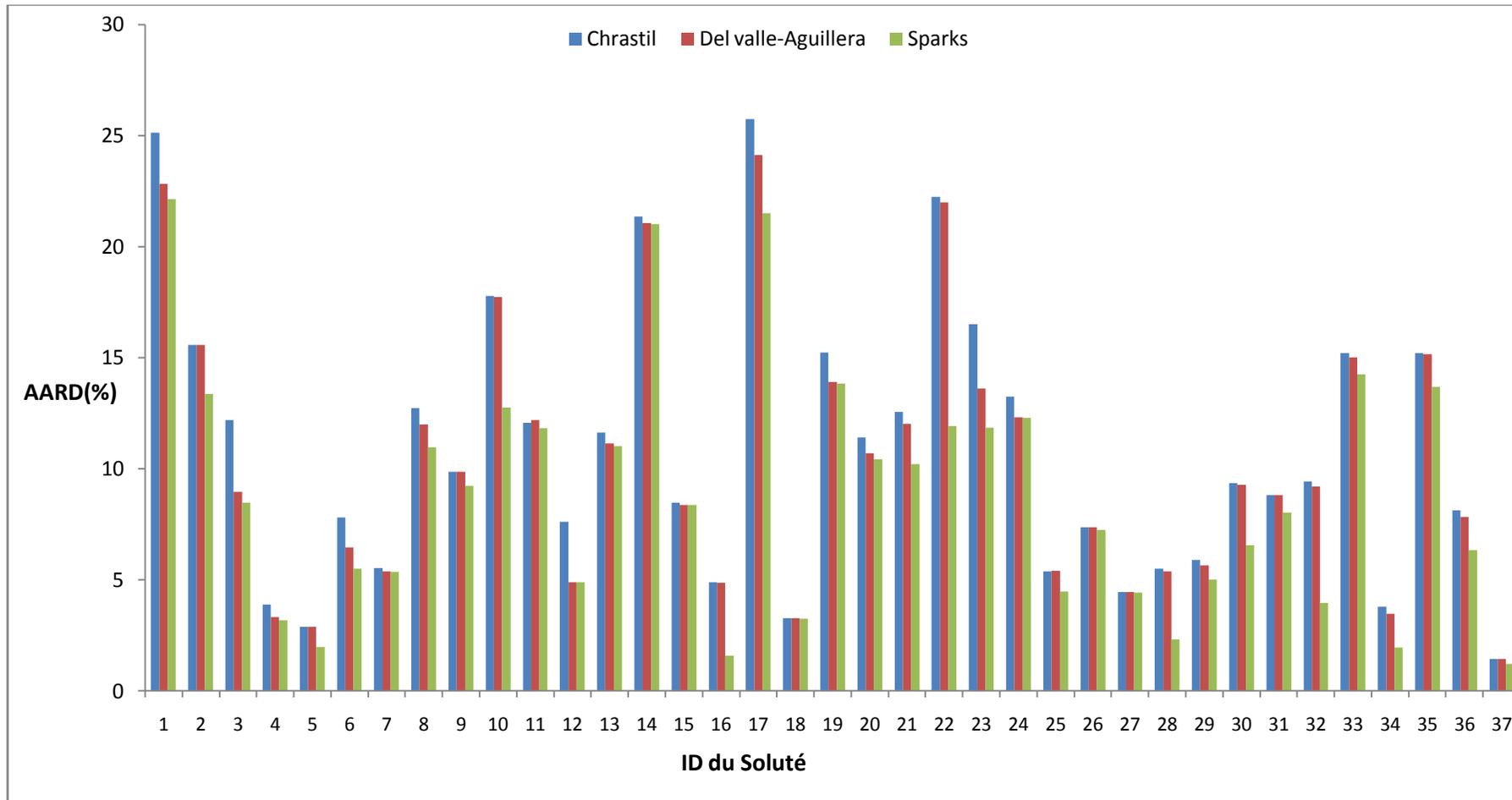
**Figure III.2b** Variation de  $k'$  vs Masse Moléculaire du Soluté - Solvant Ethane - Equation de del Valle-Aguillera

### III.3.1.2 Analyse Quantitative des Modèles Linéaires $y$ vs $\rho$

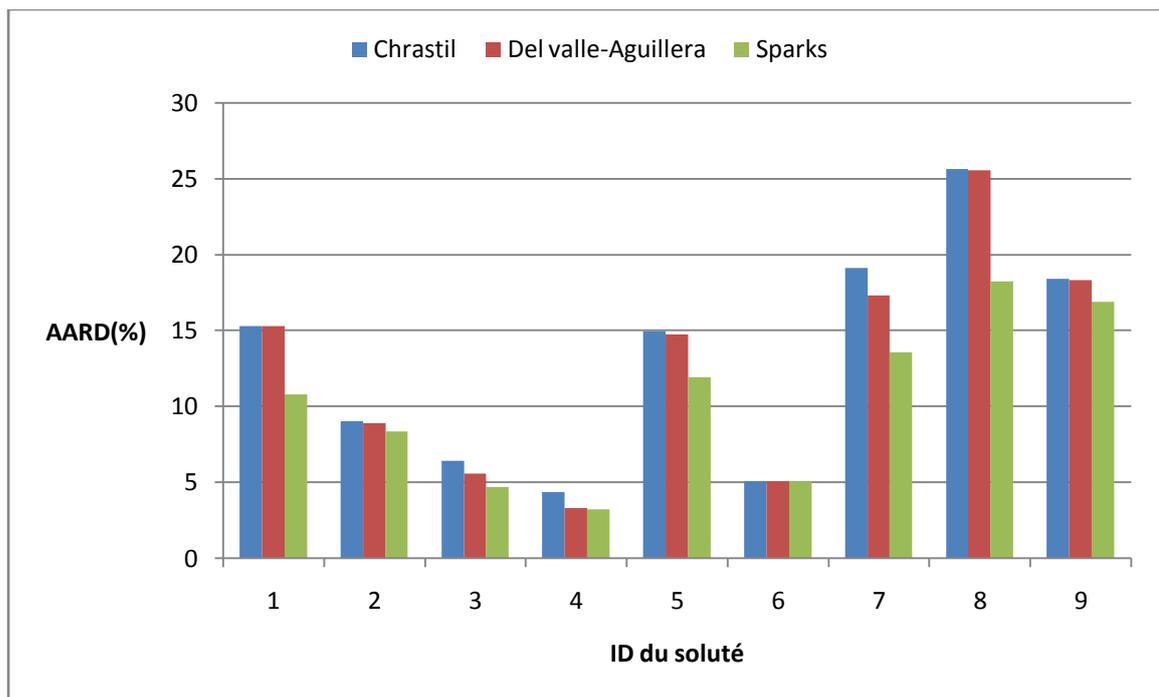
L'ensemble des figures (III.3) représente sous forme d'histogrammes de comparaison les écarts moyens absolus relatifs, AARD (%), pour chaque solvant et pour chaque système soluté-solvant représenté par un identifiant (ID) fourni dans le tableau III.1.

Les valeurs des écarts (AARD) obtenus pour différents systèmes soluté-solvant sont listées dans le tableau AIII.1. Le tableau III.2 liste les minima et maxima pour chaque modèle et pour les systèmes suivants soluté-gaz carbonique, soluté-éthane et soluté-éthylène. Ces valeurs démontrent qu'en général le modèle de Sparks et *al* représente mieux les résultats de solubilité que les modèles de del Valle-Aguillera et Chrastil. Cependant, pour certains systèmes soluté-solvant, l'ajout d'un paramètre de correction par rapport à la température (modèle de del Valle-Aguillera), et/ou des paramètres de correction par rapport à la température et la densité à travers le terme  $k$  (modèle de Sparks et *al*.) ne donne qu'une légère ou aucune amélioration par rapport au modèle de Chrastil. C'est le cas des systèmes suivants : acridine-éthane, anthracène-éthane, 9,10 anthraquinone-CO<sub>2</sub>, acide benzoïque-éthylène, acide benzoïque-R23, acide benzoïque-R13, biphenyl-CO<sub>2</sub>, 1,10-decanediol-CO<sub>2</sub>, 4,4'-dichlorobiphenyl-CO<sub>2</sub>, 2,3-dimethylnaphtalène-CO<sub>2</sub>, 2,6-dimethylnaphtalène-CO<sub>2</sub>, fluorene-CO<sub>2</sub>, lindane-CO<sub>2</sub>, naphtalène-CO<sub>2</sub>, 2-naphtol-R23, 2-naphtol-R13, pyrène-CO<sub>2</sub>, pyrène-éthane, résorcinol-CO<sub>2</sub>.

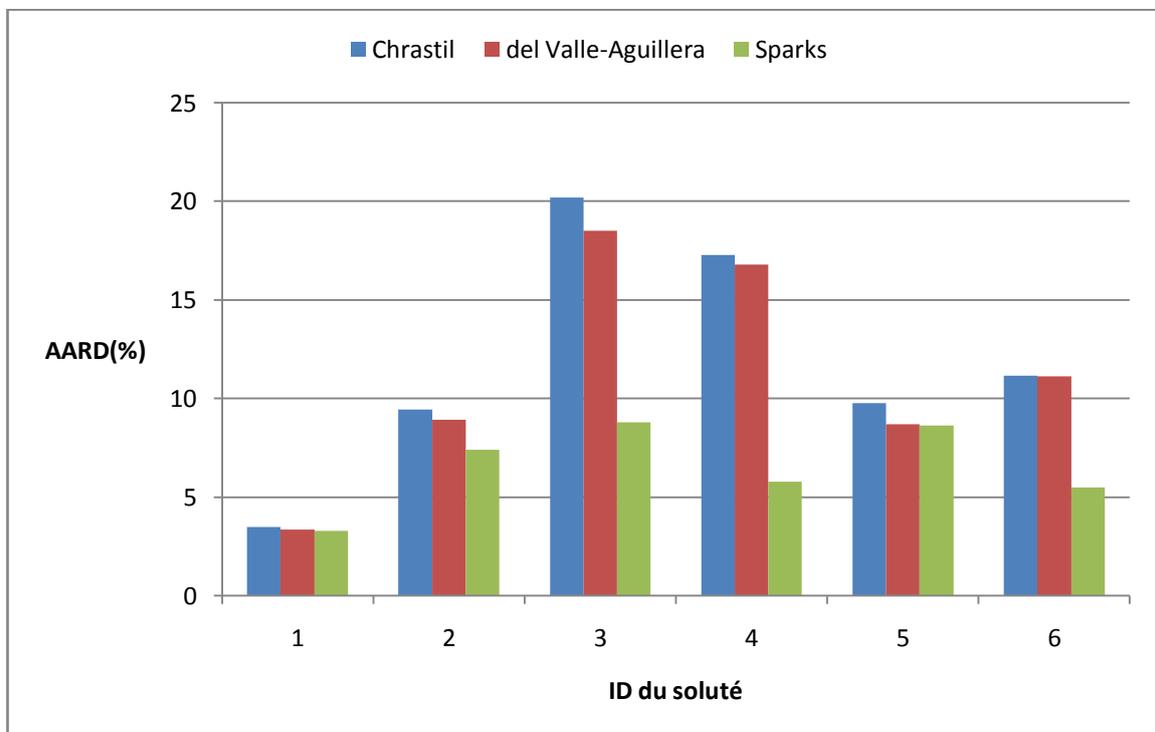
En conclusion le modèle de Sparks et *al*. donne une meilleure ou une légère amélioration de l'estimation de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques comparativement aux modèles de Chrastil et de del Vale-Aguillera. Cependant il faut bien préciser que le modèle de Sparks et *al*. comporte cinq paramètres à optimiser au lieu de deux et trois dans le cas des modèles de Chrastil et de del Val-Aguillera respectivement.



**Figure III.3.1** Histogrammes de comparaison des AARD des systèmes Soluté-CO<sub>2</sub>



**Figure III.3.2** Histogrammes de comparaison des AARD des systèmes Soluté-éthane



**Figure III.3.3** Histogrammes de comparaison des AARD des systèmes Soluté-éthylène

**Tableau III.1** : Identifiants des différents systèmes des histogrammes

<b>Solvant CO<sub>2</sub></b>					
<b>ID</b>	<b>Soluté</b>	<b>ID</b>	<b>Soluté</b>	<b>ID</b>	<b>Soluté</b>
1	phénol	13	biphenyl	25	pyrène
2	<i>p</i> -quinone	14	2,3-dimethylnaphtalène	26	9,10-anthraquinone
3	hydroquinone	15	2,6-dimethylnaphtalène	27	4,4'-dichlorobiphenyl
4	pyrocathocol	16	2,7-dimethylnaphtalène	28	2,2'-dichlorobiphenyl
5	résorcinol	17	1,4-naphtoquinone	29	triphenylene
6	6-caprolactam	18	1,10-decanediol	30	hexamethylbenzene
7	fluorene	19	anthracène	31	acide palmitique
8	acide benzoïque	20	phénanthrène	32	hexachloroethane
9	naphtalène	21	acridine	33	triphénylméthane
10	1-naphtol	22	2-aminofluorene	34	perylene
11	2-naphtol	23	acide laurique	35	acide myristique
12	acénaphène	24	fluoranthene	36	acide stéarique
				37	lindane
<b>Solvant Ethane</b>					
<b>ID</b>	<b>Soluté</b>	<b>ID</b>	<b>Soluté</b>	<b>ID</b>	<b>Soluté</b>
1	acide benzoïque	4	biphenyl	7	phénanthrène
2	naphtalène	5	1,4-naphtoquinone	8	acridine
3	2-naphtol	6	anthracène	9	2-aminofluorène
<b>Solvant Ethylène</b>					
<b>ID</b>	<b>Soluté</b>	<b>ID</b>	<b>Soluté</b>	<b>ID</b>	<b>Soluté</b>
1	acide benzoïque	3	2,3-dimethylnaphtalène	5	anthracène
2	naphtalène	4	2,6-dimethylnaphtalène	6	phénanthrène

**Tableau III.2** : écart minimal et maximal (AARD%) pour les modèles linéaires  $y$  vs  $p$ 

<b>Modèle</b>	<b><u>solvant CO<sub>2</sub></u></b>		<b><u>solvant éthane</u></b>		<b><u>solvant éthylène</u></b>	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
Chrastil	1,45	25,77	4,36	25,68	3,48	20,19
del Valle-Aguillera	1,45	24,14	3,31	25,58	3,35	18,5
Sparks et al.	1,22	22,15	3,26	18,24	3,29	8,78

### III.3.2 Modèles de Pression et de Température basés sur la Densité $\rho$

Le tableau III.3 décrit les capacités corrélatives des modèles suivants d'estimation de la Solubilité :

- Le modèle de Mendez-Teja décrit par l'équation (III.9) ;
- Le modèle de Mendez-Teja modifié représenté par l'équation (III.10);
- Le modèle de Wang-Tavlarides donné par l'équation (III.11).

#### III.3.2.1 Analyse Quantitative et Qualitative

Les figures (III.4) comparent les capacités corrélatives des différents modèles de pression et de température basés sur la densité considérés dans cette partie en termes d'écart moyen absolu relatif, AARD(%) pour différents solutés et pour chaque solvant supercritique. Ces figures montrent des histogrammes de comparaison pour chaque solvant et pour chaque système soluté-solvant représenté par son identifiant (ID), (voir le tableau III.1) montrent qu'en général et dans la majorité des couples soluté-solvant, que le modèle de Mendez-Teja modifié et représenté par l'équation (III.10) donne une meilleure estimation de la solubilité que les modèles de Mendez-Teja original et de Wang-Tavlarides décrits par les équations (III.9) et (III.11) respectivement. Cependant, il faut bien préciser que le modèle de Mendez-Teja modifié, malgré que plus performant, nécessite la connaissance et l'optimisation de trois paramètres au lieu de deux comparativement aux deux autres modèles. Le tableau III.3 liste les minima et maxima pour chaque modèle, aussi les valeurs des écarts (AARD) obtenus pour différents systèmes soluté-solvant sont listées dans le tableau III.5 pour chacun des modèles cités ci-dessus ainsi que les valeurs de leurs paramètres respectifs.

Les deux modèles de Mendez-Teja introduisent l'effet de la densité du solvant sur la solubilité du soluté solide mais aussi l'effet de sa pression de sublimation et la pression du système à travers le facteur de *d'accroissement*  $E$ . D'autre part le modèle de Wang-Tavlarides introduit en plus des effets de la densité du solvant, ceux de la pression de sublimation du soluté et de la pression à travers le facteur *d'accroissement*,  $E$  et le paramètre de compressibilité,  $Z$ . En effet, les résultats obtenus dans le tableau III.3 et l'ensemble des figures III.4 démontrent que l'ajout du paramètre de compressibilité n'améliore pas l'estimation de la solubilité.

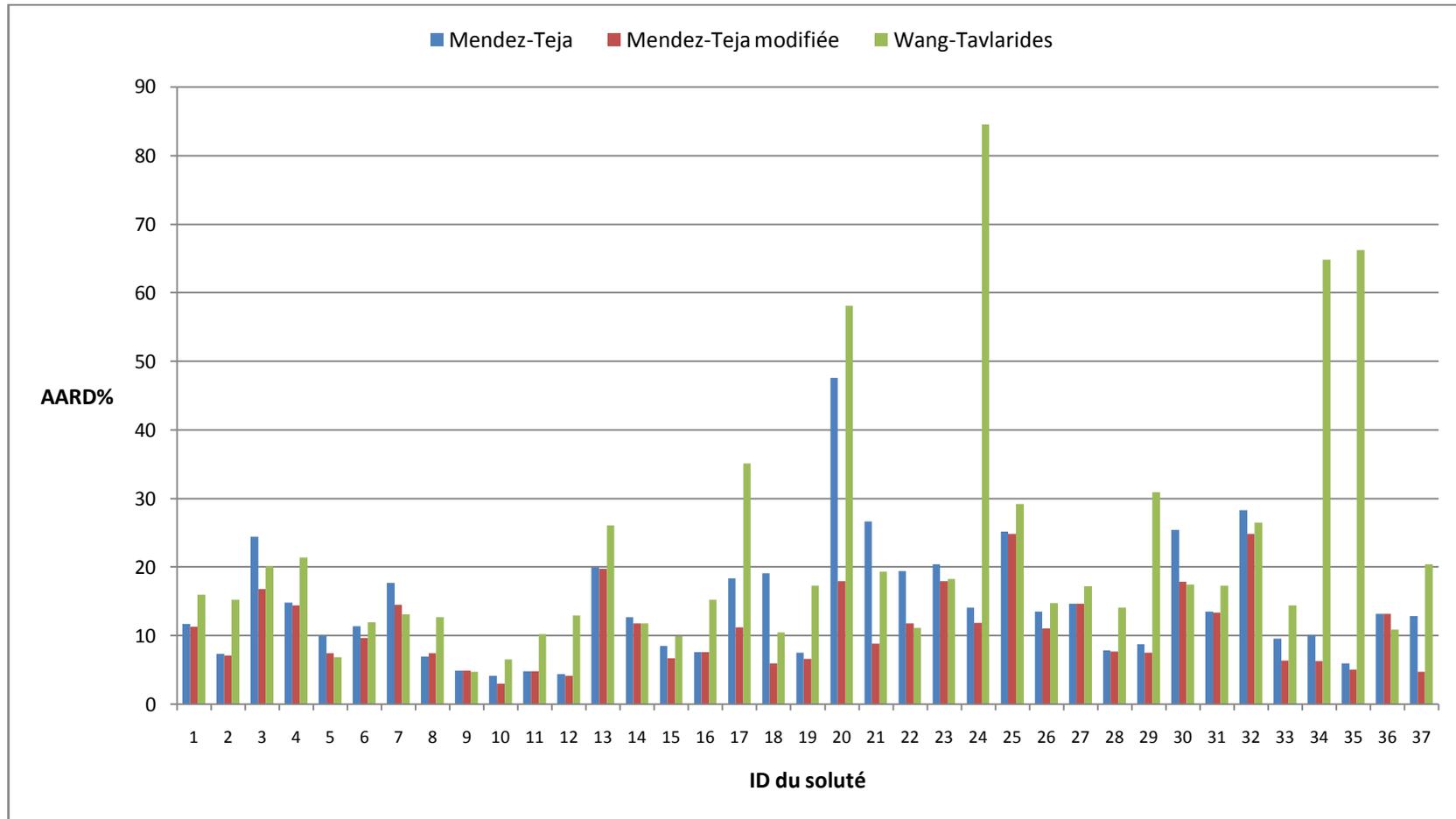


Figure III.4.1 Histogrammes de comparaison des écarts AARD des systèmes Soluté-CO<sub>2</sub>

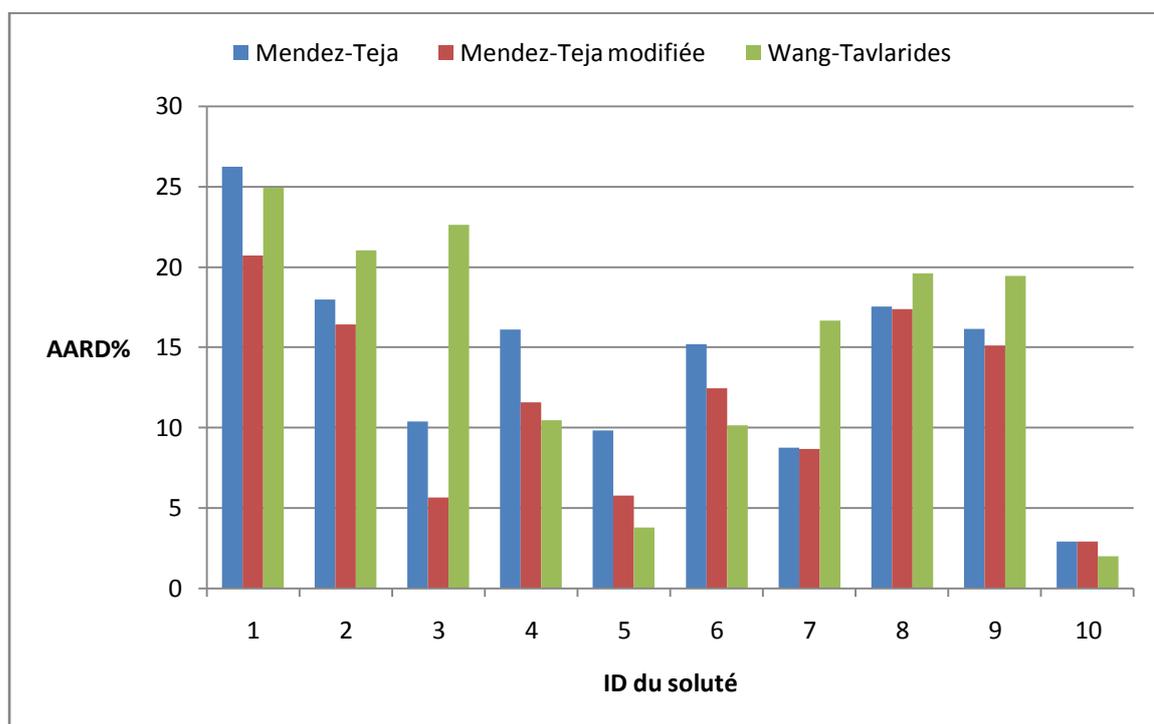


Figure III.4.2 Histogrammes de comparaison des écarts AARD des systèmes Soluté-éthane

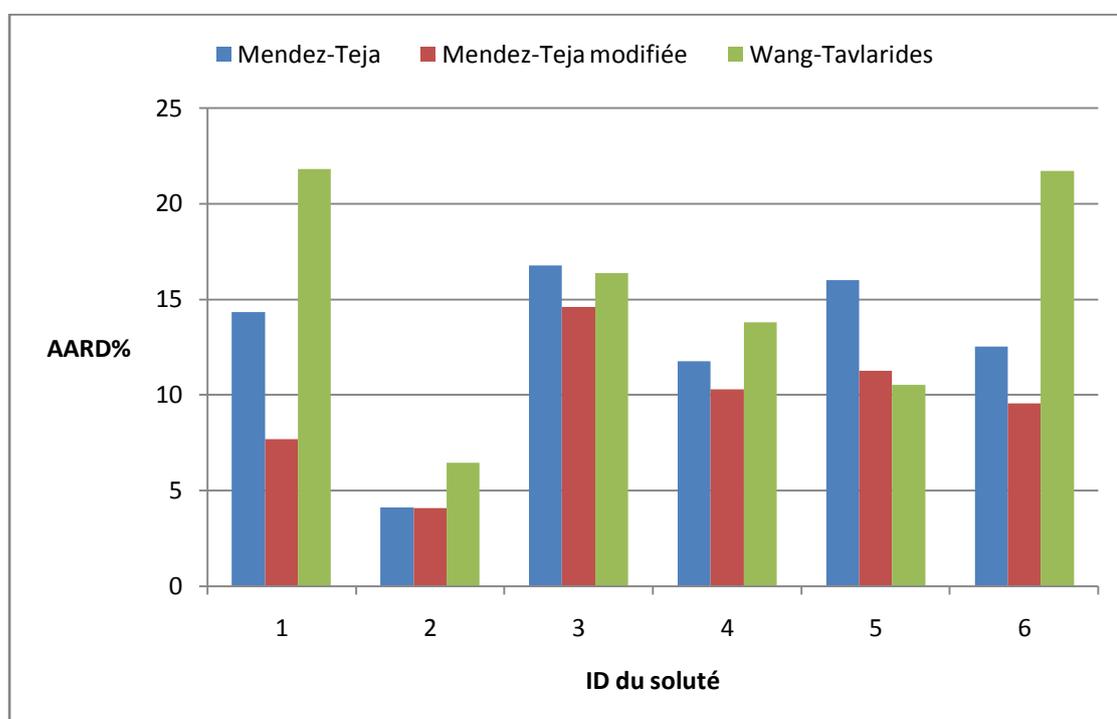


Figure III.4.3 Histogrammes de comparaison des écarts AARD des systèmes Soluté-éthylène

**Tableau III.3** : Écart minimal et maximal (AARD%) pour les modèles de pression et de température basés sur la densité

Modèle	<u>solvant CO<sub>2</sub></u>		<u>solvant éthane</u>		<u>solvant éthylène</u>	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
Mendez-Teja	4,22	47,51	2,89	26,24	4,11	16,78
Mendez-Teja modifié	3,03	24,86	2,89	20,74	4,06	14,62
Wang-Tavlarides	4,73	84,51	1,99	24,96	6,46	21,81

### III.3.3 Modèle basé sur une équation d'état cubique

Comme il a été détaillé dans la section (I.2.2.1), il existe dans la littérature plusieurs équations d'état modifiées basées toutes sur la première et célèbre équation d'état proposée par van der Waals en 1873. Un grand nombre d'études a été effectuée sur l'utilisation de différentes équations d'état pour l'estimation et la prédiction de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques. L'équation la plus utilisée pour calculer cette solubilité est celle de Peng Robinson (PR-EOS).

L'utilisation de ce type d'équation nécessite la connaissance des propriétés physiques des solutés solides. Cette contrainte ainsi que la lourdeur des calculs induite par les règles de mélange a poussé Schmitt et Reid [7] de proposer une équation d'état cubique de Peng Robinson modifiée dans le but d'éviter d'utiliser les propriétés physiques du soluté est d'*alléger* et simplifier le calcul.

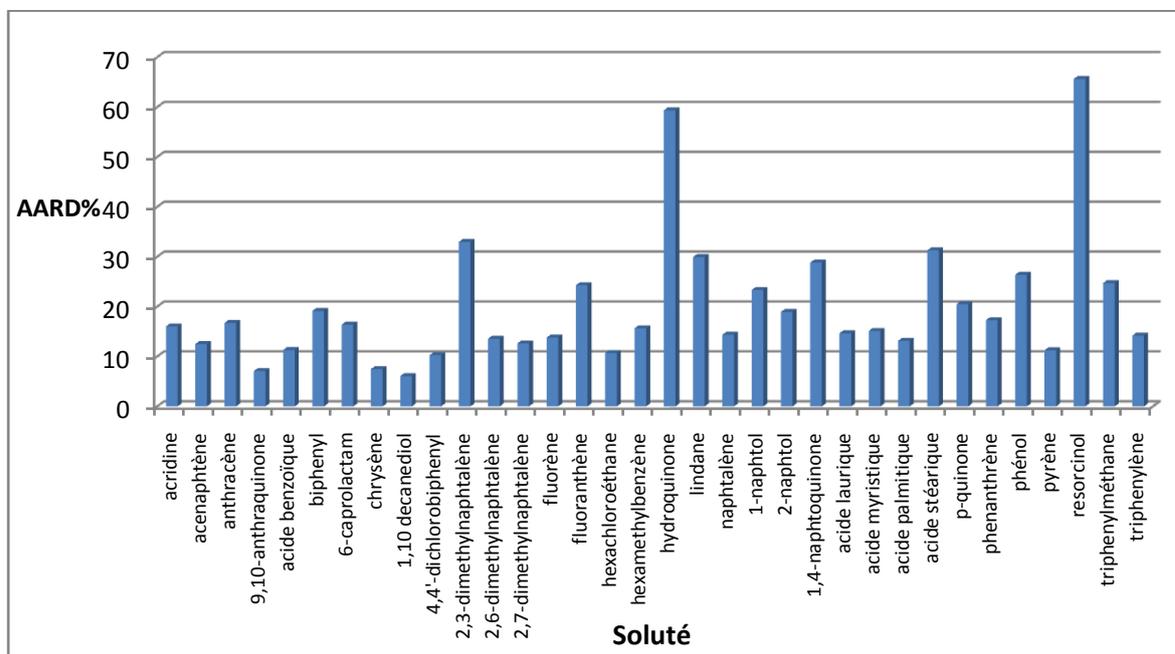
Dans cette partie, nous présentons les capacités prédictives de l'équation d'état modifiée proposée par Schmitt et Reid [7] dont les détails de calcul sont donnés dans la section (I.2.2.1).

#### III.3.3.1 Analyse Quantitative et Qualitative

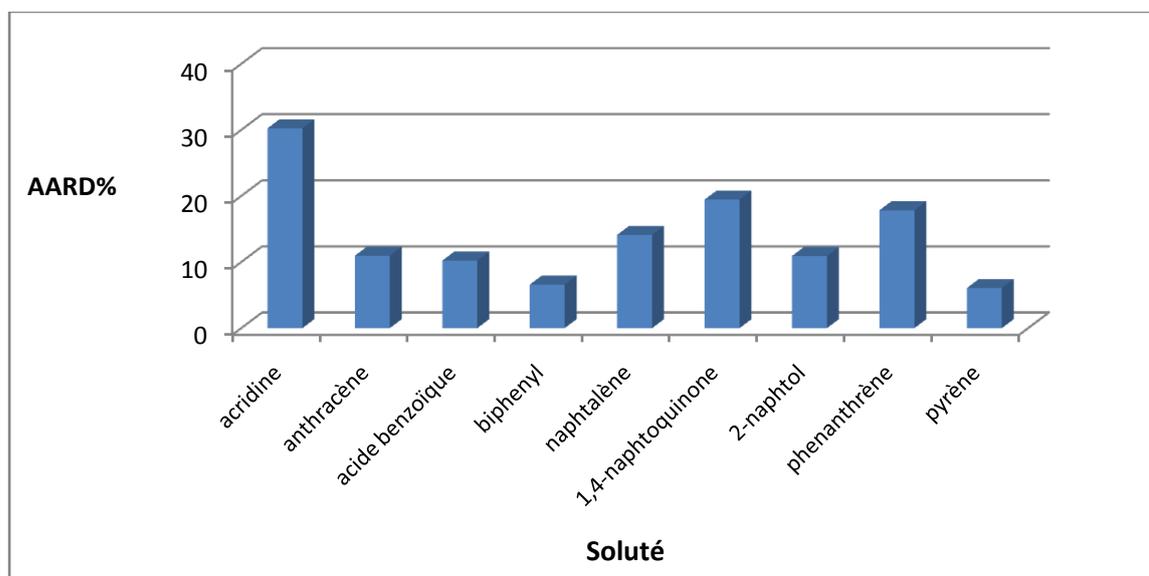
L'ensemble des figures (III.5) montrent des histogrammes qui comparent les écarts en termes d'écart moyen absolu relatif, AARD(%) pour différents solutés et pour chaque solvant supercritique. Il faut noter ici qu'à cause de la non disponibilité du volume molaire des solutés solides 2-aminofluorène, 2,2'-dichlorobiphenyl, perylène et pyrocathecol, l'étude est faite sur 62 systèmes (solide-solvant) seulement.

Il est très facile de constater de l'ensemble des figures (III.5) que ce modèle basé sur l'équation d'état cubique donne des écarts très élevés par rapport aux modèles présentés dans les sections (III.3.1) et (III.3.2) pour la majorité des systèmes considérés.

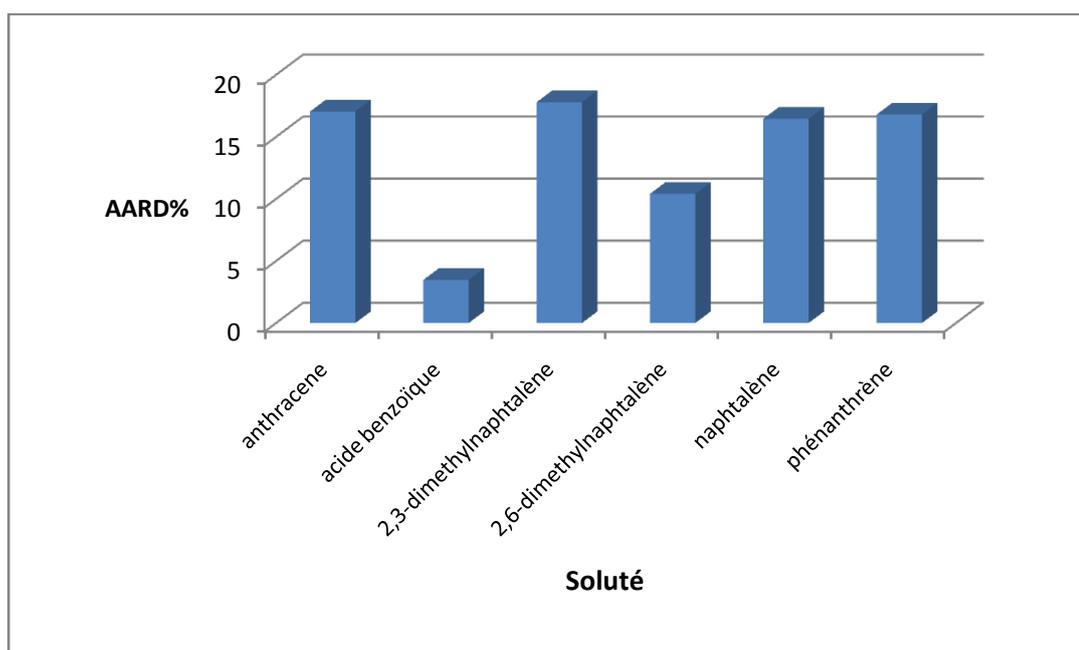
Le tableau III.4 liste les minima et maxima des écarts obtenus pour chaque solvant. Les valeurs des écarts (AARD) obtenus pour chacun des 62 systèmes soluté-solvant ainsi que les paramètres d'interaction sont listées dans le tableau AIII.3.



**Figure III.5.1** Histogrammes de comparaison des écarts AARD obtenus par le modèle basé sur l'équation d'état cubique pour les systèmes soluté-CO<sub>2</sub>.



**Figure III.5.2** Histogrammes de comparaison des écarts obtenus par le modèle basé sur l'équation d'état cubique pour les systèmes Soluté-éthane.



**Figure III.5.3** Histogrammes de comparaison des écarts obtenus par le modèle basé sur l'équation d'état cubique pour les systèmes soluté-éthylène.

**Tableau III.4** : Écart minimal et maximal (AARD%) pour le modèle basé sur l'équation d'état modifiée

Modèle	<u>solvant CO<sub>2</sub></u>		<u>solvant éthane</u>		<u>solvant éthylène</u>	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
Schmit et <i>al.</i>	6,07	65,65	6,07	30,24	3,48	17,86

### III.4 Conclusion

La transformation des équations des différents modèles d'estimation de la solubilité en une forme adimensionnelle a été présentée dans ce chapitre, ainsi une comparaison consistante des capacités corrélatives des différents modèles est faite. Nous avons pu conclure que le modèle de Sparks *et al.* donne les meilleurs résultats et qu'il est le plus représentatif de tout les autres, mais il reste un modèle semi-empirique qui donne plus d'informations quantitatives sur le comportement du solvant que celui du soluté et moins d'informations qualitatives sur les

interactions soluté-solvant. Par conséquent l'importance de pouvoir utiliser un modèle qui ne permet pas seulement de bien corréler la solubilité des solides dans les fluides supercritiques, mais qui permet aussi de la prédire et avoir des informations sur le comportement thermodynamique de la phase supercritique et des interactions soluté-solvant nous mène au modèle considéré d'*UNIQUAC* et ainsi au chapitre suivant.

### III.5 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Chrastil, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *Journal of Physical Chemistry* 1982, 86, 3016–3021.
- [2] Adachi, Y., Lu, B.C.Y., 1983. Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. *Fluid Phase Equilibria* 14, 147–156.
- [3] del Valle, J.M., Aguilera, J.M., 1988. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub>. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1988, 27, 1551–1553.
- [4] Darrell L. Sparks, Rafael Hernandez, L. Antonio Estévez. Evaluation of density-based models for the solubility of solids in supercritical carbon dioxide and formulation of a new model. *Chemical Engineering Science* 2008, 63, 4292 – 4301.
- [5] Méndez-Santiago, J. A Teja, The solubility of solids in supercritical fluids. 1999, *Fluid Phase Equilibria* 158–160, 501–510.
- [6] Xiaorong Wang and Lawrence L. Tavlarides. Solubility of Solutes in Compressed Gases : Dilute Solution Theory, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1994, 33, 724-729.
- [7] William J. Schmitt and Robert C. Reid, Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids, *J. Chem. Eng. Data* 1986, 31, 204-212.

**ANNEXE**

**AIII**

**Tableau AIII.1** : Résultats de la régression des données par les modèles linéaires y vs  $\rho$ .

Système	M <sub>1</sub> (g/mol)	M <sub>2</sub> (g/mol)	N	e <sub>0</sub>	e <sub>1</sub>	k'	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	AARD%
acridine-CO <sub>2</sub>	44	179,2	32							
équation (III.5)						4,40	6,63	-16,71		12,57
équation (III.7)						4,35	32,34	-71,92	29,61	12,03
équation (III.8)				3,19	0,70		34,92	-76,41	31,38	10,22
acridine-éthane	30	179,2	26							
équation (III.5)						3,65	10,77	-21,04		25,68
équation (III.7)						3,66	3,02	-4,22	-9,13	25,58
équation (III.8)				2,36	0,96		2,44	-3,09	-9,91	18,24
acridine-R23	70	179,2	10							
équation (III.5)						3,32	17,28	-28,83		19,02
équation (III.7)						3,22	38,74	-74,97	24,85	17,93
équation (III.8)				2,22	0,98		39,99	-81,84	30,59	14,07
acridine-R13	104,4	179,2	8							
équation (III.5)						3,15	6,72	-17,89		4,26
équation (III.7)						3,19	32,28	-72,51	29,15	4,35
équation (III.8)				1,67	0,69		39,36	-85,14	34,72	3,76
acénaphène-CO <sub>2</sub>	44	154,2	45							
équation (III.5)						2,60	8,70	-16,58		7,62
équation (III.7)						2,67	51,91	-109,06	49,36	4,90
équation (III.8)				2,69	-0,01		53,75	-113,08	51,55	4,90
2-aminofluorene-CO <sub>2</sub>	44	181,2	15							
équation (III.5)						4,46	16,41	-29,77		22,25
équation (III.7)						4,62	9,62	-14,77	-8,33	22,02
équation (III.8)				1,51	2,15		1,16	1,46	-16,05	11,94
2-aminofluorene-éthane	30	181,2	18							
équation (III.5)						4,27	9,96	-22,80		18,41
équation (III.7)						4,29	-14,73	31,22	-29,55	18,36
équation (III.8)				3,28	0,60		-23,79	48,23	-37,32	16,92
anthracène-CO <sub>2</sub>	44	178,23	206							
équation (III.5)						3,84	4,60	-16,948		15,24
équation (III.7)						3,70	85,68	-188,88	91,17	13,92
équation (III.8)				3,22	0,27		75,91	-167,93	79,96	13,86

Tableau AIII.1 : Suite

Système	M <sub>1</sub> (g/mol)	M <sub>2</sub> (g/mol)	N	e <sub>0</sub>	e <sub>1</sub>	k'	α	β	γ	AARD%
anthracène-éthylène	28	178,23	27							
équation (III.5)						4,09	6,17	-19,77		9,75
équation (III.7)						3,98	74,70	-187,45	102,53	8,68
équation (III.8)				3,30	0,35		84,49	-210,52	116,12	8,62
anthracène-éthane	30	178,23	13							
équation (III.5)						3,92	5,71	-17,58		5,08
équation (III.7)						3,92	5,25	-16,59	-0,52	5,08
équation (III.8)				3,60	0,12		5,69	-17,46	-0,04	5,08
anthracène-R23	70	178,23	6							
équation (III.5)						4,12	6,25	-20,40		10,94
équation (III.7)						4,05	5,44	-18,16	-1,43	10,97
équation (III.8)				7,64	-1,66		-0,88	-5,153	-8,47	8,95
9,10 anthraquinone-CO <sub>2</sub>	44	208,23	16							
équation (III.5)						7,76	9,34	-24,83		7,38
équation (III.7)						7,76	1,04	-7,75	-8,79	7,38
équation (III.8)				5,33	1,04		1,29	-5,44	-11,09	7,26
acide benzoïque-CO <sub>2</sub>	44	122,13	75							
équation (III.5)						4,71	9,88	-19,15		12,75
équation (III.7)						4,56	65,72	-138,02	63,29	12,01
équation (III.8)				3,08	0,81		78,96	-165,76	77,84	10,97
acide benzoïque-éthane	30	122,13	23							
équation (III.5)						4,31	11,24	-21,16		15,33
équation (III.7)						4,57	59,06	-124,71	55,85	15,30
équation (III.8)				2,76	1,05		69,18	-144,67	65,50	10,80
acide benzoïque-éthylène	28	122,13	15							
équation (III.5)						4,85	10,46	-21,77		3,48
équation (III.7)						4,88	30,43	-68,20	26,96	3,35
équation (III.8)				4,94	-0,05		31,40	-70,66	28,52	3,29
acide benzoïque-R23	70	122,13	8							
équation (III.5)						3,27	8,10	-18,11		4,30
équation (III.7)						3,27	62,46	-135,62	63,50	4,29
équation (III.8)				3,30	-0,03		2,08	-4,93	-7,191	4,22

Tableau AIII.1 : Suite

Système	M <sub>1</sub> (g/mol)	M <sub>2</sub> (g/mol)	N	e <sub>0</sub>	e <sub>1</sub>	k'	α	β	γ	AARD%
acide benzoïque-R13	104,4	122,13	10							
équation (III.5)						3,89	10,35	-21,48		2,47
équation (III.7)						3,89	10,62	-22,07	0,32	2,47
équation (III.8)				3,78	0,045		1,80	-3,51	-9,40	2,13
biphenyl-CO <sub>2</sub>	44	154,21	57							
équation (III.5)						3,50	12,16	-18,84		11,63
équation (III.7)						3,54	-74,50	162,05	-94,37	11,14
équation (III.8)				3,59	-0,045		-74,78	162,26	-94,27	11,04
biphenyl-éthane	30	154,21	8							
équation (III.5)						4,38	14,72	-21,46		4,36
équation (III.7)						4,10	8,20	-9,58	-5,18	3,31
équation (III.8)				4,22	-0,06		4,41	-1,96	-9,02	3,26
6-caprolactam – CO <sub>2</sub>	44	113,16	26							
équation (III.5)						7,76	0,55	-8,13		7,83
équation (III.7)						9,07	201,93	-422,87	212,73	6,47
équation (III.8)				-31,31	15,30		6,02	-6,88	0,19	5,52
chrysene-CO <sub>2</sub>	44	228,3	11							
équation (III.5)						5,39	0,61	-15,98		4,67
équation (III.7)						5,40	3,47	-22,45	3,61	4,67
équation (III.8)				0,80	1,794		-4,62	-4,86	-5,07	4,21
1,10 decanediol-CO <sub>2</sub>	44	174,3	15							
équation (III.5)						3,95	18,81	-30,49		3,28
équation (III.7)						3,97	6,63	-4,43	-13,95	3,28
équation (III.8)				5,07	-0,53		6,31	-4,22	-13,91	3,25
4,4'dichlorobiphenyl-CO <sub>2</sub>	44	223,1	48							
équation (III.5)						3,12	8,73	-18,58		4,47
équation (III.7)						3,12	70,08	-146,90	67,07	4,46
équation (III.8)				3,34	-0,10		2,18	-4,98	-7,088	4,44
2,2'dichlorobiphenyl-CO <sub>2</sub>	44	223,1	48							
équation (III.5)						4,94	9,47	-18,48		5,51
équation (III.7)						4,97	33,09	-68,61	26,56	5,38
équation (III.8)				2,84	0,96		20,65	-41,50	12,10	2,34

Tableau AIII.1 : Suite

Système	M <sub>1</sub> (g/mol)	M <sub>2</sub> (g/mol)	N	e <sub>0</sub>	e <sub>1</sub>	k'	α	β	γ	AARD%
2,3-dimethylnaphtalène-CO <sub>2</sub>	44	156,23	25							
équation (III.5)						3,91	4,00	-11,84		21,37
équation (III.7)						3,65	72,78	-154,52	74,13	21,07
équation (III.8)				3,72	-0,03		86,35	-182,84	88,90	21,02
2,3-dimethylnaphtalène-éthylène	28	156,23	18							
équation (III.5)						6,21	14,42	-24,82		20,19
équation (III.7)						6,67	191,66	-422,16	222,16	18,50
équation (III.8)				2,04	2,13		120,63	-261,06	131,57	8,78
2,6-dimethylnaphtalène-CO <sub>2</sub>	44	156,23	23							
équation (III.5)						3,07	9,15	-16,84		8,48
équation (III.7)						3,07	1,14	-0,12	-8,72	8,39
équation (III.8)				3,08	-0,0019		1,11	-0,07	-8,75	8,39
2,6-dimethylnaphtalène-éthylène	28	156,23	18							
équation (III.5)						4,62	10,34	-19,64		17,29
équation (III.7)						4,55	73,45	-162,07	80,32	16,79
équation (III.8)				2,43	1,57		52,99	-113,54	51,24	5,76
2,7dimethylnaphtalène-CO <sub>2</sub>	44	156,23	10							
équation (III.5)						2,92	9,08	-16,27		4,91
équation (III.7)						2,93	107,14	-221,29	107,06	4,88
équation (III.8)				3,74	-0,53		105,37	-218,13	105,73	1,60
fluorene-CO <sub>2</sub>	44	116,23	146							
équation (III.5)						3,38	6,03	-14,51		5,54
équation (III.7)						3,38	20,82	-45,82	16,55	5,38
équation (III.8)				3,29	0,06		18,73	-41,35	14,16	5,36
fluoranthene-CO <sub>2</sub>	44	202,2	68							
équation (III.5)						3,78	4,48	-14,96		13,25
équation (III.7)						3,75	29,22	-67,94	28,34	12,32
équation (III.8)				3,76	-0,001		29,26	-68,05	28,40	12,31
hexachloroethane-CO <sub>2</sub>	44	236,7	15							
équation (III.5)						2,13	8,75	-14,21		9,43
équation (III.7)						2,07	2,51	-2,03	-5,86	9,22
équation (III.8)				3,27	-0,73		23,38	-45,90	17,23	3,98

Tableau AIII.1 : Suite

Système	M <sub>1</sub> (g/mol)	M <sub>2</sub> (g/mol)	N	e <sub>0</sub>	e <sub>1</sub>	k'	α	β	γ	AARD%
hexamethylbenzene-CO <sub>2</sub>	44	228,38	21							
équation (III.5)						2,61	5,41	-13,53		9,37
équation (III.7)						2,61	0,54	-3,27	-5,40	9,28
équation (III.8)				3,66	-0,59		14,75	-33,29	10,43	6,58
hydroquinone-CO <sub>2</sub>	44	110,112	61							
équation (III.5)						1,82	1,39	-14,25		12,21
équation (III.7)						1,82	-47,71	94,12	-59,58	8,96
équation (III.8)				1,19	0,46		-36,61	69,28	-45,78	8,48
lindane-CO <sub>2</sub>	44	290,83	10							
équation (III.5)						4,179	5,78	-14,986		1,45
équation (III.7)						4,18	2,36	-7,74	-3,85	1,45
équation (III.8)				4,11	0,05		0,27	-3,216	-6,296	1,22
naphtalène-CO <sub>2</sub>	44	128,17	242							
équation (III.5)						2,93	13,59	-19,70		9,88
équation (III.7)						2,92	26,78	-47,24	14,36	9,88
équation (III.8)				3,32	-0,29		31,76	-58,15	20,37	9,24
naphtalène-éthylène	28	128,17	166							
équation (III.5)						3,58	10,17	-17,19		9,42
équation (III.7)						3,69	46,34	-93,78	40,43	8,93
équation (III.8)				2,87	0,45		37,60	-75,24	30,64	7,38
naphtalène-éthane	30	128,17	48							
équation (III.5)						2,96	11,40	-17,04		9,06
équation (III.7)						3,06	65,32	-127,92	56,91	8,94
équation (III.8)				3,38	-0,21		44,83	-86,31	35,84	8,39
naphtalène-R23	70	128,17	14							
équation (III.5)						2,32	7,73	-14,46		3,03
équation (III.7)						2,35	5,69	-10,44	-1,98	2,94
équation (III.8)				2,52	-0,14		39,45	-81,88	35,82	1,80
naphtalène-R13	104,4	128,17	14							
équation (III.5)						2,46	7,93	-14,91		1,70
équation (III.7)						2,49	2,14	-2,60	-6,53	1,59
équation (III.8)				2,35	0,08		47,74	-98,81	44,168	1,56

Tableau AIII.1 : Suite

Système	M <sub>1</sub> (g/mol)	M <sub>2</sub> (g/mol)	N	e <sub>0</sub>	e <sub>1</sub>	k'	α	β	γ	AARD%
1-naphtol-CO <sub>2</sub>		144,2	64							
équation (III.5)						3,14	10,55	-20,14		17,80
équation (III.7)						3,15	2,64	-3,61	-8,63	17,74
équation (III.8)				1,39	1,26		-96,73	202,84	-116,00	12,78
2-naphtol-CO <sub>2</sub>	44	144,2	48							
équation (III.5)						3,36	5,46	-15,29		12,09
équation (III.7)						3,36	22,90	-51,96	19,27	12,20
équation (III.8)				2,96	0,26		13,16	-31,13	8,09	11,84
2-naphtol -éthane	30	144,2	22							
équation (III.5)						3,13	9,02	-20,03		6,45
équation (III.7)						3,14	28,96	-62,60	22,71	5,61
équation (III.8)				2,59	0,33		19,85	-43,32	12,49	4,70
2-naphtol-R23	70	144,2	9							
équation (III.5)						3,01	9,27	-20,44		2,46
équation (III.7)						3,01	26,27	-58,55	21,34	2,44
équation (III.8)				3,07	-0,05		21,04	-46,22	14,09	2,59
2-naphtol-R13	104,4	144,2	7							
équation (III.5)						2,74	11,20	-23,73		3,34
équation (III.7)						2,74	2,53	-4,80	-10,32	3,18
équation (III.8)				2,90	-0,09		24,84	-53,94	16,72	3,36
1,4-naphtoquinone-CO <sub>2</sub>	44	158,2	30							
équation (III.5)						3,80	8,00	-16,37		25,77
équation (III.7)						3,81	95,01	-205,56	102,68	24,14
équation (III.8)				3,07	0,51		104,51	-226,35	114,01	21,53
1,4-naphtoquinone-éthane	30	158,2	23							
équation (III.5)						2,78	9,78	-19,77		14,99
équation (III.7)						2,78	1,95	-2,82	-9,16	14,77
équation (III.8)				1,96	0,61		-8,83	18,71	-19,96	11,97
1,4-naphtoquinone-R23	70	158,2	10							
équation (III.5)						3,02	14,45	-23,84		13,02
équation (III.7)						3,01	4,07	-1,69	-11,80	13,07
équation (III.8)				2,17	0,65		-6,09	18,47	-21,77	9,80

Tableau AIII.1 : Suite

Système	M <sub>1</sub> (g/mol)	M <sub>2</sub> (g/mol)	N	e <sub>0</sub>	e <sub>1</sub>	k'	α	β	γ	AARD%
1,4-naphtoquinone-R13	104,4	158,1	9							
équation (III.5)						2,80	5,00	-15,45		6,85
équation (III.7)						2,84	-1,25	-2,03	-7,24	6,78
équation (III.8)				2,54	0,10		-1,49	0,331	-9,43	5,19
acide laurique-CO <sub>2</sub>	44	200,3	24							
équation (III.5)						7,67	25,46	-34,64		16,52
équation (III.7)						7,55	1,59	-3,43	-7,04	13,63
équation (III.8)				4,81	1,22		0,68	5,60	-14,98	11,86
acide myristique-CO <sub>2</sub>	44	256,4	30							
équation (III.5)						5,92	19,55	-29,05		15,23
équation (III.7)						5,84	4,53	2,10	-16,09	15,16
équation (III.8)				18,23	-4,64		5,24	-2,86	-14,21	13,69
acide palmitique-CO <sub>2</sub>	44	228,3	27							
équation (III.5)						5,54	23,68	-35,26		8,83
équation (III.7)						5,54	23,71	-35,32	0,02	8,83
équation (III.8)				9,20	-1,59		8,16	-4,35	-15,89	8,05
acide stéarique-CO <sub>2</sub>	44	284,5	28							
équation (III.5)						4,52	23,51	-35,82		8,14
équation (III.7)						4,45	-13,28	41,19	-40,22	7,84
équation (III.8)				2,49	1,00		-2,20	18,79	-28,78	6,36
perylene-CO <sub>2</sub>	44	252,3	19							
équation (III.5)						4,59	0,31	-17,65		3,79
équation (III.7)						4,37	-7,26	-2,81	-7,06	3,47
équation (III.8)				-3,55	3,15		-3,76	-5,66	-6,53	1,97
p-quinone-CO <sub>2</sub>	44	108,1	18							
équation (III.5)						3,10	13,89	-20,18		15,59
équation (III.7)						3,10	5,14	-2,18	-9,26	15,59
équation (III.8)				2,21	0,74		4,47	-2,26	-8,66	13,38
phénanthrène-CO <sub>2</sub>	44	178,23	281							
équation (III.5)						3,71	7,39	-16,57		11,42
équation (III.7)						3,72	-35,18	72,83	-46,91	10,72
équation (III.8)				3,08	0,37		-17,28	34,75	-26,69	10,43

Tableau AIII.1 : Suite

Système	M <sub>1</sub> (g/mol)	M <sub>2</sub> (g/mol)	N	e <sub>0</sub>	e <sub>1</sub>	k'	α	β	γ	AARD%
phénanthrène-éthylène	28	178,23	42							
équation (III.5)						5,05	6,86	-17,41		11,16
équation (III.7)						5,17	10,92	-26,53	5,04	11,13
équation (III.8)				2,85	1,15		11,19	-26,74	5,14	5,48
phénanthrène-éthane	30	178,23	17							
équation (III.5)						4,55	4,79	-14,03		19,15
équation (III.7)						5,75	26,50	-61,17	24,89	17,34
équation (III.8)				0,65	2,23		-0,03	-3,70	-5,61	13,59
phénanthrène-R23	70	178,23	6							
équation (III.5)						3,85	9,07	-19,77		6,73
équation (III.7)						3,85	28,83	-62,48	23,07	6,73
équation (III.8)				3,20	0,33		-0,02	-0,36	-10,28	4,99
phénanthrène-R13	104,4	178,23	6							
équation (III.5)						3,99	5,99	-16,79		2,49
équation (III.7)						4,00	28,13	-64,17	25,35	2,49
équation (III.8)				2,41	0,70		-0,06	-3,62	-6,97	1,96
phénol-CO <sub>2</sub>	44	94,1	73							
équation (III.5)						2,63	14,42	-20,37		25,14
équation (III.7)						2,77	-328,29	705,26	-383,6	22,84
équation (III.8)				2,86	0,09		-361,00	775,76	-421,3	22,15
pyrène-CO <sub>2</sub>	44	202,26	235							
équation (III.5)						4,46	3,76	-15,28		5,40
équation (III.7)						4,46	9,74	-27,81	6,56	5,41
équation (III.8)				3,30	0,55		8,47	-25,03	5,16	4,49
pyrène-éthane	30	202,26	15							
équation (III.5)						4,34	4,59	-15,59		1,50
équation (III.7)						4,34	-1,46	-4,01	-5,42	1,50
équation (III.8)				3,56	0,30		0,27	-7,56	-3,45	1,15
pyrocatechol-CO <sub>2</sub>	44	110,11	28							
équation (III.5)						2,29	6,62	-15,18		3,89
équation (III.7)						2,29	38,36	-82,92	36,10	3,34
équation (III.8)				1,65	0,32		1,03	-2,83	-6,78	3,18

Tableau AIII.1 : Suite

Système	M <sub>1</sub> (g/mol)	M <sub>2</sub> (g/mol)	N	e <sub>0</sub>	e <sub>1</sub>	k'	α	β	γ	AARD%
résorcinol-CO <sub>2</sub>	44	110,11	26							
équation (III.5)						3,36	7,58	-18,50		2,89
équation (III.7)						3,31	6,31	-15,73	-1,48	2,89
équation (III.8)				0,79	0,99		4,58	-11,06	-3,99	1,98
triphenylméthane-CO <sub>2</sub>	44	244,3	111							
équation (III.5)						3,75	6,53	-15,43		15,22
équation (III.7)						3,72	43,91	-93,63	40,89	15,03
équation (III.8)				2,82	0,51		82,27	-173,18	82,12	14,27
triphenylène-CO <sub>2</sub>	44	228,29	53							
équation (III.5)						4,76	2,55	-16,53		5,90
équation (III.7)						4,74	18,57	-50,78	18,30	5,65
équation (III.8)				5,94	-0,57		25,87	-66,34	26,46	5,03

**Tableau AIII.2** : Résultats de la régression des données par les modèles de pression et de température basés sur la densité

Système	N	$\alpha$	$\beta$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	AARD%
acridine-CO <sub>2</sub>	32						
équation (III.9)		4,66	4,92				11,76
équation (III.10)				-32,63	5,02	16,95	11,31
équation (III.11)		18,63	0,748				16,00
acridine-éthane	26						
équation (III.9)		4,28	4,63				26,24
équation (III.10)				-35,66	4,79	19,91	20,74
équation (III.11)		17,18	0,734				24,96
acridine-R23	10						
équation (III.9)		4,78	4,37				16,34
équation (III.10)				-31,45	4,38	15,97	16,37
équation (III.11)		22,99	1,191				21,82
acridine-R13	8						
équation (III.9)		4,16	3,91				8,85
équation (III.10)				-33,81	4,10	17,88	8,51
équation (III.11)		18,01	0,964				7,30
acénaphène-CO <sub>2</sub>	45						
équation (III.9)		4,21	3,69				7,35
équation (III.10)				-30,30	3,71	18,12	7,17
équation (III.11)		16,18	0,861				15,23
2aminofluorene-CO <sub>2</sub>	15						
équation (III.9)		4,72	5,20				24,48
équation (III.10)				-44,12	5,55	24,77	16,84
équation (III.11)		17,32	0,612				20,17
2aminofluorene-éthane	18						
équation (III.9)		3,89	5,10				18,00
équation (III.10)				-35,76	5,12	17,38	16,44
équation (III.11)		17,19	0,704				21,05
anthracène-CO <sub>2</sub>	206						
équation (III.9)		4,10	4,73				14,88
équation (III.10)				-33,09	4,58	15,57	14,41
équation (III.11)		16,17	0,65				21,44

Tableau AIII.2 : Suite

Système	N	$\alpha$	$\beta$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	AARD%
anthracène-éthylène	27						
équation (III.9)		6,33	5,22				14,33
équation (III.10)				-32,12	5,33	12,80	7,68
équation (III.11)		18,05	0,776				21,81
anthracène-éthane	13						
équation (III.9)		3,42	5,05				10,38
équation (III.10)				-33,06	4,77	15,76	5,66
équation (III.11)		15,00	0,602				22,64
anthracène-R23	6						
équation (III.9)		2,47	4,84				15,55
équation (III.10)				-34,68	4,63	15,55	13,32
équation (III.11)		11,59	0,434				20,57
9,10-anthraquinone-CO <sub>2</sub>	16						
équation (III.9)		4,26	6,53				10,01
équation (III.10)				-43,97	6,70	21,80	7,50
équation (III.11)		17,45	0,475				6,87
acide benzoïque-CO <sub>2</sub>	75						
équation (III.9)		3,22	4,93				11,38
équation (III.10)				-35,03	5,08	20,26	9,71
équation (III.11)		14,28	0,551				11,96
acide benzoïque-éthane	23						
équation (III.9)		1,48	5,16				16,11
équation (III.10)				-37,19	5,33	21,13	11,58
équation (III.11)		10,92	0,398				10,45
acide benzoïque-éthylène	15						
équation (III.9)		2,67	5,61				4,11
équation (III.10)				-35,31	5,55	18,10	4,06
équation (III.11)		12,87	0,426				6,46
acide benzoïque-R23	8						
équation (III.9)		3,28	4,04				12,66
équation (III.10)				-31,51	3,99	17,18	12,35
équation (III.11)		15,19	0,787				9,90

Tableau AIII.2 : Suite

Système	N	$\alpha$	$\beta$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	AARD%
acide benzoïque-R13	10						
équation (III.9)		1,59	4,29				4,00
équation (III.10)				-36,38	4,37	20,52	2,95
équation (III.11)		9,80	0,424				5,30
biphenyl-CO <sub>2</sub>	57						
équation (III.9)		3,87	4,04				17,69
équation (III.10)				-35,57	4,19	24,15	14,48
équation (III.11)		17,58	0,91				13,11
biphenyl-éthane	8						
équation (III.9)		3,11	4,42				9,81
équation (III.10)				-40,01	4,97	27,71	5,76
équation (III.11)		15,06	0,705				3,77
6-caprolactame -CO <sub>2</sub>	26						
équation (III.9)		-0,08	7,96				6,95
équation (III.10)				-29,20	6,89	14,50	7,51
équation (III.11)		9,71	0,08				12,71
chrysene-CO <sub>2</sub>	11						
équation (III.9)		7,32	5,55				4,95
équation (III.10)				-29,12	5,55	7,77	4,95
équation (III.11)		28,88	1,02				4,73
1,10- decanediol	15						
équation (III.9)		5,40	4,55				4,22
équation (III.10)				-45,09	4,37	28,71	3,03
équation (III.11)		20,29	0,859				6,60
4,4'-dichlorobiphenyl-CO <sub>2</sub>	48						
équation (III.9)		6,66	3,88				4,87
équation (III.10)				-33,97	3,86	19,75	4,84
équation (III.11)		26,25	1,258				10,27
2,2'-dichlorobiphenyl-CO <sub>2</sub>	48						
équation (III.9)		2,68	5,02				4,43
équation (III.10)				-34,37	5,01	20,06	4,15
équation (III.11)		13,11	0,495				12,94

Tableau AIII.2 : Suite

Système	N	$\alpha$	$\beta$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	AARD%
2,3-dimethylnaphtalène-CO <sub>2</sub>	25						
équation (III.9)		2,68	4,74				20,05
équation (III.10)				-27,72	4,56	14,76	19,74
équation (III.11)		12,57	0,493				26,07
2,3-dimethylnaphtalène-éthylène	18						
équation (III.9)		2,82	5,72				16,78
équation (III.10)				-42,37	6,48	24,85	14,62
équation (III.11)		12,67	0,373				16,37
2,6-dimethylnaphtalène-CO <sub>2</sub>	23						
équation (III.9)		4,23	3,77				12,75
équation (III.10)				-31,54	3,90	19,42	11,78
équation (III.11)		17,16	0,885				11,85
2,6-dimethylnaphtalène-éthylène	18						
équation (III.9)		2,73	5,59				11,77
équation (III.10)				-38,84	6,13	21,93	10,31
équation (III.11)		14,28	0,521				13,81
2,7-dimethylnaphtalène-CO <sub>2</sub>	10						
équation (III.9)		4,87	3,44				8,52
équation (III.10)				-30,31	3,63	19,05	6,73
équation (III.11)		18,66	1,004				9,95
fluorene-CO <sub>2</sub>	146						
équation (III.9)		4,74	3,97				7,59
équation (III.10)				-29,77	3,97	16,87	7,59
équation (III.11)		19,63	0,991				15,23
fluoranthene-CO <sub>2</sub>	68						
équation (III.9)		6,73	4,42				18,38
équation (III.10)				-29,06	4,28	13,99	11,21
équation (III.11)		24,59	1,059				35,14
hexachloroéthane-CO <sub>2</sub>	15						
équation (III.9)		2,86	2,76				19,12
équation (III.10)				-26,02	3,05	17,18	6,00
équation (III.11)		15,76	1,228				10,50

Tableau AIII.2 : Suite

Système	N	$\alpha$	$\beta$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	AARD%
hexaméthylbenzène-CO <sub>2</sub>	21						
équation (III.9)		2,83	3,45				7,53
équation (III.10)				-27,48	3,52	15,37	6,67
équation (III.11)		11,49	0,624				17,30
hydroquinone-CO <sub>2</sub>	61						
équation (III.9)		-0,45	5,51				47,55
équation (III.10)				-26,25	3,19	9,58	18,00
équation (III.11)		4,66	-0,088				58,08
lindane-CO <sub>2</sub>	10						
équation (III.9)		4,56	4,18				26,64
équation (III.10)				-32,79	4,91	17,96	8,84
équation (III.11)		20,58	1,025				19,38
naphtalène-CO <sub>2</sub>	242						
équation (III.9)		3,39	3,31				19,45
équation (III.10)				-34,37	3,68	24,12	11,79
équation (III.11)		15,55	0,948				11,13
naphtalène-éthylène	167						
équation (III.9)		3,24	4,18				16,02
équation (III.10)				-32,94	4,54	20,65	11,28
équation (III.11)		14,00	0,655				10,53
naphtalène-éthane	48						
équation (III.9)		2,65	3,70				15,19
équation (III.10)				-32,25	3,85	22,23	12,47
équation (III.11)		14,22	0,833				10,15
naphtalène-R23	14						
équation (III.9)		2,60	3,21				8,56
équation (III.10)				-27,60	3,20	17,23	7,75
équation (III.11)		13,45	0,906				11,19
naphtalène-R13	14						
équation (III.9)		1,65	3,37				7,03
équation (III.10)				-28,69	3,40	17,87	6,46
équation (III.11)		9,68	0,589				10,13
1-naphtol-CO <sub>2</sub>	64						
équation (III.9)		4,02	3,83				20,41
équation (III.10)				-35,10	3,86	21,15	17,99
équation (III.11)		18,48	1,015				18,27

Tableau AIII.2 : Suite

Système	N	$\alpha$	$\beta$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	AARD%
2-naphtol-CO <sub>2</sub>	48						
équation (III.9)		3,71	4,53				14,08
équation (III.10)				-30,50	4,30	15,73	11,91
équation (III.11)		15,55	0,948				84,51
2-naphtol -éthane	22						
équation (III.9)		2,68	4,13				8,74
équation (III.10)				-33,93	4,10	18,27	8,68
équation (III.11)		13,55	0,704				16,68
2-naphtol-R23	9						
équation (III.9)		3,47	4,00				8,07
équation (III.10)				-32,84	3,93	17,36	6,59
équation (III.11)		15,13	0,816				10,82
2-naphtol-R13	7						
équation (III.9)		2,07	3,65				5,83
équation (III.10)				-37,00	3,75	20,25	4,96
équation (III.11)		10,27	0,57				7,64
1,4-naphtoquinone-CO <sub>2</sub>	30						
équation (III.9)		3,63	4,95				25,19
équation (III.10)				-30,88	4,89	16,91	24,86
équation (III.11)		17,23	0,76				29,21
1,4-naphtoquinone-éthane	23						
équation (III.9)		2,68	3,98				17,53
équation (III.10)				-32,60	3,96	18,11	17,37
équation (III.11)		13,67	0,75				19,63
1,4-naphtoquinone-R23	10						
équation (III.9)		4,66	3,94				12,56
équation (III.10)				-29,08	3,85	16,18	13,16
équation (III.11)		21,26	1,17				15,09
1,4-naphtoquinone-R13	9						
équation (III.9)		2,64	3,55				10,47
équation (III.10)				-29,93	3,49	15,60	8,51
équation (III.11)		12,91	0,79				14,24

Tableau AIII.2 : Suite

Système	N	$\alpha$	$\beta$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	AARD%
acide laurique-CO <sub>2</sub>	24						
équation (III.9)		4,39	6,83				13,56
équation (III.10)				-37,51	6,66	21,85	11,06
équation (III.11)		19,63	0,55				14,77
acide myristique-CO <sub>2</sub>	30						
équation (III.9)		7,41	5,72				14,66
équation (III.10)				-48,06	5,72	32,48	14,65
équation (III.11)		25,65	0,82				17,20
acide palmitique-CO <sub>2</sub>	27						
équation (III.9)		8,26	5,34				7,85
équation (III.10)				-52,37	5,32	35,22	7,70
équation (III.11)		26,65	0,86				14,10
acide stéarique-CO <sub>2</sub>	28						
équation (III.9)		10,55	4,59				8,80
équation (III.10)				-53,95	5,16	35,78	7,53
équation (III.11)		24,25	0,65				30,96
<i>p</i> -quinone-CO <sub>2</sub>	18						
équation (III.9)		0,15	5,13				25,41
équation (III.10)				-36,70	4,63	24,72	17,85
équation (III.11)		13,93	0,78				17,46
phénanthrène-CO <sub>2</sub>	281						
équation (III.9)		4,92	4,37				13,57
équation (III.10)				-32,20	4,40	18,06	13,37
équation (III.11)		20,59	0,96				17,34
phénanthrène-éthylène	42						
équation (III.9)		4,08	5,83				12,55
équation (III.10)				-31,68	5,64	15,03	9,55
équation (III.11)		16,54	0,55				21,72
phénanthrène-éthane	17						
équation (III.9)		2,21	5,81				16,13
équation (III.10)				-30,77	5,83	14,73	15,11
équation (III.11)		13,80	0,49				19,45

Tableau AIII.2 : Suite

Système	N	$\alpha$	$\beta$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	AARD%
phénanthrène-R23	6						
équation (III.9)		4,00	4,25				3,34
équation (III.10)				-32,50	4,25	17,37	3,27
équation (III.11)		16,15	0,75				7,07
phénanthrène-R13	6						
équation (III.9)		2,47	4,63				4,54
équation (III.10)				-32,43	4,69	16,39	4,29
équation (III.11)		12,60	0,54				9,43
phénol-CO <sub>2</sub>	73						
équation (III.9)		2,12	3,23				28,34
équation (III.10)				-36,15	3,65	25,92	24,84
équation (III.11)		12,32	0,82				26,54
pyrène-CO <sub>2</sub>	235						
équation (III.9)		5,66	4,89				9,60
équation (III.10)				-31,67	4,79	14,92	6,41
équation (III.11)		20,75	0,85				14,44
pyrène-éthane	15						
équation (III.9)		5,34	4,95				2,89
équation (III.10)				-30,24	4,95	13,83	2,89
équation (III.11)		20,55	0,87				1,99
pyrocathecol-CO <sub>2</sub>	28						
équation (III.9)		3,40	3,51				10,05
équation (III.10)				-28,71	3,56	15,93	6,31
équation (III.11)		4,29	0,19				64,84
résorcinol-CO <sub>2</sub>	26						
équation (III.9)		2,83	4,38				6,02
équation (III.10)				-33,73	4,42	17,67	5,05
équation (III.11)		11,67	0,61				66,21
triphenylmethane-CO <sub>2</sub>	111						
équation (III.9)		7,46	4,42				13,18
équation (III.10)				-32,29	4,42	22,69	13,17
équation (III.11)		35,63	1,68				10,90
triphenylene-CO <sub>2</sub>	53						
équation (III.9)		8,15	5,04				12,84
équation (III.10)				-32,91	5,03	17,78	4,77
équation (III.11)		26,18	1,01				20,40

**Tableau AIII.3** : Résultats de la régression des données par le modèle basé sur l'équation d'état modifiée

Système	N	a <sub>2</sub> '	b <sub>2</sub> '	AARD%
acridine-CO <sub>2</sub>	32	1,06E-04	1,48E-04	16,04
acridine-éthane	26	1,19E-04	1,46E-04	30,24
acridine-R23	10	1,24E-04	1,82E-04	27,74
acridine-R13	8	1,38E-04	2,07E-04	13,10
acénaphène-CO <sub>2</sub>	45	7,60E-05	1,32E-04	12,49
anthracène--CO <sub>2</sub>	206	8,76E-05	1,24E-04	16,74
anthracène-éthylène	27	1,26E-04	1,56E-04	17,05
anthracène-éthane	13	1,19E-04	1,45E-04	10,96
anthracène-R23	6	8,35E-05	1,23E-04	15,96
9,10-anthraquinone-CO <sub>2</sub>	16	1,17E-04	1,19E-04	7,09
acide benzoïque-CO <sub>2</sub>	75	7,54E-05	1,03E-04	11,31
acide benzoïque-éthane	23	7,67E-05	9,03E-05	10,23
acide benzoïque-éthylène	15	8,99E-05	1,03E-04	3,48
acide benzoïque-R23	8	1,10E-04	2,01E-04	15,06
acide benzoïque-R13	10	7,61E-05	1,03E-04	2,16
biphenyl-CO <sub>2</sub>	57	8,39E-05	1,40E-04	19,14
biphenyl-éthane	8	1,00E-04	1,41E-04	6,59
6-caprolactam-CO <sub>2</sub>	26	6,36E-05	4,33E-05	16,40
chrysene-CO <sub>2</sub>	11	1,72E-04	1,87E-04	7,49
1,10-decanediol-CO <sub>2</sub>	15	1,08E-04	1,47E-04	6,07
4,4'-dichlorobiphenyl-CO <sub>2</sub>	48	1,22E-04	1,70E-04	10,26
2,3-dimethylnaphtalène-CO <sub>2</sub>	25	7,19E-05	1,14E-04	32,97
2,3-dimethylnaphtalène-éthylène	18	9,26E-5	1,10E-04	17,81
2,6-dimethylnaphtalène-CO <sub>2</sub>	23	8,66E-05	1,57E-04	13,56
2,6-dimethylnaphtalène-éthylène	18	8,64E-05	1,12E-04	10,41
2,7-dimethylnaphtalène-CO <sub>2</sub>	10	9,79E-05	1,74E-04	12,62
fluorene-CO <sub>2</sub>	146	9,59E-05	1,53E-04	13,80
fluoranthene-CO <sub>2</sub>	68	1,49E-04	1,96E-04	24,30

Tableau AIII.3 : Suite

Système	N	a <sub>2</sub> '	b <sub>2</sub> '	AARD%
hexachloroethane-CO <sub>2</sub>	15	5,56E-05	1,29E-04	10,70
hexamethylbenzene-CO <sub>2</sub>	21	5,50E-05	1,17E-04	15,65
hydroquinone-CO <sub>2</sub>	61	4,78E-05	9,36E-05	59,35
lindane-CO <sub>2</sub>	10	9,28E-05	1,45E-04	29,94
naphtalène-CO <sub>2</sub>	242	6,77E-05	1,34E-04	14,37
naphtalène- éthylène	167	8,43E-05	1,37E-04	16,46
naphtalène-éthane	48	8,03E-05	1,37E-04	14,12
naphtalène-R23	14	7,41E-05	1,67E-04	9,68
naphtalène- R13	14	6,51E-05	1,25E-04	6,05
1-naphtol-CO <sub>2</sub>	64	7,32E-05	1,18E-04	23,33
2-naphtol-CO <sub>2</sub>	48	8,28E-05	1,24E-04	18,93
2-naphtol-éthane	22	8,40E-05	1,26E-04	10,92
2-naphtol -R23	9	9,92E-05	1,67E-04	11,63
2-naphtol - R13	7	7,21E-05	1,15E-04	7,05
1,4naphtoquinone-CO <sub>2</sub>	30	8,66E-05	1,19E-04	28,83
1,4naphtoquinone-éthane	23	8,05311E-05	1,23E-04	19,46
1,4naphtoquinone-R23	10	1,26E-04	1,94E-04	27,65
1,4naphtoquinone-R13	9	8,06E-05	1,24E-04	13,11
acide laurique	24	1,39E-04	1,54E-04	14,66
acide myristique	30	1,88E-04	2,13E-04	15,12
acide palmitique	27	2,03E-04	2,34E-04	13,15
acide stearique	28	1,98E-04	2,08E-04	31,30
<i>p</i> -quinone-CO <sub>2</sub>	18	4,13E-05	5,96E-05	20,50
phénanthrène-CO <sub>2</sub>	281	1,07E-04	1,64E-04	17,27
Phénanthrène-éthylène	42	1,35E-04	1,66E-04	16,80
Phénanthrène-éthane	17	1,09E-04	1,31E-04	17,85
Phénanthrène- R23	6	1,06E-04	1,69E-04	7,11
Phénanthrène- R13	6	1,10E-04	1,54E-04	4,73
phenol-CO <sub>2</sub>	73	4,66E-05	1,01E-04	26,38
pyrene-CO <sub>2</sub>	235	1,14E-04	1,52E-04	11,24
pyrène-éthane	15	1,49E-04	1,70E-04	6,07
résorcinol-CO <sub>2</sub>	26	4,58E-05	7,38E-05	65,65
triphénylméthane-CO <sub>2</sub>	111	1,65E-04	2,22E-04	24,71
triphenylène-CO <sub>2</sub>	53	1,59E-04	1,92E-04	14,19

## **CHAPITRE IV**

### **LE MODÈLE *UNIQUAC***

## IV.1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent et comme première étape, nous avons présenté d'une façon détaillée la transformation des équations des différents modèles d'estimation de la solubilité en une forme adimensionnelle en utilisant des coordonnées réduites afin d'obtenir des paramètres de régression adimensionnels et ainsi pouvoir comparer d'une façon consistante et efficace les capacités des différents modèles. Aussi nous avons accompli un des plus importants objectifs de notre travail et qui est bien la présentation des capacités corrélatives des différents modèles empiriques et semi-empiriques utilisés dans la littérature et considérés dans ce travail sur un large éventail de données. Dans ce chapitre, nous allons utiliser un modèle de coefficient d'activité basé sur la théorie de la composition locale et qui est bien celui d'*UNIQUAC*, et présenter ses capacités corrélatives et prédictives en suivant les étapes mentionnées dans la section [1.3.2](#) du premier chapitre.

### IV.1.1 Le modèle *UNIQUAC*

Le modèle *UNIQUAC* fut développé en 1975 par Abrams et Prausnitz [1]. L'expression de l'énergie de Gibbs d'excès repose sur le concept de composition locale introduit par Wilson en 1964 [2]. 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  $j$ . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identiques : par exemple, des molécules polaires auraient tendance à se regrouper et à exclure des molécules apolaires. Ainsi, une composition locale sera notée  $x_{ij}$  où  $j$  est le centre d'attraction. Abrams et Prausnitz ont considéré que chaque constituant peut être décomposé en segments et que les interactions dépendent de la surface externe des constituants. Ainsi, en exprimant l'énergie interne de mélange, ils ont fait apparaître deux énergies de Gibbs d'excès qui prennent en compte les interactions entre les constituants (énergies de Gibbs d'excès résiduelle) et les paramètres de taille (volume et surface) de chaque constituant (énergie de Gibbs d'excès combinatoire).

## IV.2 DEVELOPPEMENT DU MODELE POUR LE CAS DES FLUIDES SUPERCRITIQUES

Comme démontré dans la section [1.2.2.2](#), la solubilité est donnée par l'équation suivante :

$$y_2 = \frac{1}{\gamma_2^\infty} \exp \left[ \frac{-\Delta H_2^f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \quad (\text{I.24})$$

$\gamma_2^\infty$  peut être calculé par différents modèles basés sur l'énergie libre d'excès de Gibbs ( $G^E$ ), dans notre cas il est calculé par le modèle *UNIQUAC* dans lequel il est décrit par deux contributions :  $\gamma_2^{C,\infty}$  est la contribution combinatoire, essentiellement due aux différences de taille et de forme de molécules (effets entropiques) dans le mélange.  $\gamma_2^{R,\infty}$  est la contribution résiduelle, elle est due aux forces intermoléculaires responsables de l'enthalpie de mélange. La détermination du terme combinatoire nécessite seulement la connaissance des données du constituant pur tel que le volume et la surface ainsi que sa composition dans le mélange. Cependant, le terme résiduel dépend des forces intermoléculaires ; donc les deux paramètres binaires ajustables  $a_{12}$  et  $a_{21}$  apparaissent seulement dans ce terme [3] :

$$\ln\gamma_2^\infty = \ln\gamma_2^{C,\infty} + \ln\gamma_2^{R,\infty} \quad (\text{IV.1})$$

$$\ln\gamma_2^{C,\infty} = 1 - \frac{r_2}{r_1} + \ln \frac{r_2}{r_1} - q_2 \frac{Z}{2} \left( 1 - \frac{r_2 q_1}{r_1 q_2} + \ln \frac{r_2 q_1}{r_1 q_2} \right) \quad (\text{IV.2})$$

Ici  $q$  et  $r$  sont les paramètres de surface et de volume ;  $Z$  est le nombre de coordination pris égale à 10.

La partie résiduelle à dilution infinie est donnée par l'équation suivante [3]:

$$\ln\gamma_2^{R,\infty} = q_2(1 - \ln\tau_{12} - \tau_{21}) \quad (\text{IV.3})$$

Où

$$\tau_{12} = \exp(-\Delta u_{12}/RT) = \exp(-a_{12}/T) \quad (\text{IV.4a})$$

et

$$\tau_{21} = \exp(-\Delta u_{21}/RT) = \exp(-a_{21}/T) \quad (\text{IV.4b})$$

$\Delta u_{12}$  et  $\Delta u_{21}$  sont les énergies caractéristiques et sont reliées aux paramètres d'interaction  $a_{12}$  et  $a_{21}$  par l'équation (IV.4).

La combinaison des équations (IV.3) et (IV.4) donne :

$$\ln\gamma_2^{R,\infty} = q_2 \frac{a_{12}}{T} + q_2 \left( 1 - e^{-\frac{a_{12}}{T}} \right) \quad (\text{IV.5})$$

En introduisant la température réduite, l'équation (IV.5) peut être écrite sous la forme réduite suivante :

$$\ln\gamma_2^{R,\infty} = q_2 \frac{a'_{12}}{T_r} + q_2 \left( 1 - e^{-\frac{a'_{12}}{T_r}} \right) \quad (\text{IV.6})$$

Avec  $a'_{12} = \frac{a_{12}}{T_{C1}}$  et  $a'_{21} = \frac{a_{21}}{T_{C1}}$ ,  $T_{C1}$  est la température critique du solvant.

Les paramètres d'interaction  $a'_{12}$  et  $a'_{21}$  sont liés à l'énergie d'interaction entre le soluté solide et le solvant dans la phase supercritique, et ne peuvent être considérés constants spécifiquement à des conditions de pression élevée. Par conséquent, pour prendre en

considération l'effet de la pression et de la température, ces paramètres sont assumés dépendant de la densité réduite du solvant et sont ajustés par les équations empiriques suivantes :

$$a'_{12} = \alpha_{12} \rho_r^{\beta_{12}} \quad (\text{IV.7.a})$$

$$a'_{21} = \alpha_{21} \rho_r^{\beta_{21}} \quad (\text{IV.7.b})$$

$\rho_r$  est la densité réduite du solvant et est égale à  $\rho/\rho_c$ .  $\alpha_{12}$ ,  $\beta_{12}$ ,  $\alpha_{21}$  et  $\beta_{21}$  sont les paramètres de régression du modèle.

### IV.3 CORRELATION DE LA SOLUBILITE PAR LE MODELE *UNIQUAC*

Les paramètres de surface et de volume du soluté solide listé dans le tableau II.1 ensemble avec ceux des solvants listés dans le tableau II.3 sont utilisés pour calculer la partie combinatoire du coefficient d'activité à partir de l'équation (IV.2). D'autre part, l'équation (IV.5) est utilisée pour calculer la partie résiduelle du coefficient d'activité du soluté solide considéré. Les propriétés thermo physiques listés dans le tableau II.1 sont utilisées avec les équations (IV.1), (IV.2) et (IV.5) pour estimer la solubilité  $y_2$  en utilisant l'équation (I.24). Les paramètres d'interaction sont alors régressés selon les équations (IV.7.a) et (IV.7.b). La régression est basée sur la minimisation de l'erreur entre la valeur expérimentale de la solubilité et celle régressée. L'erreur est calculée comme précédemment par l'équation (I.50).

Le tableau AIV.1 présente les résultats quantitatifs de la corrélation par le modèle *UNIQUAC*. 54 systèmes soluté-solvant sont considérés. Les valeurs de l'erreur en AARD% obtenues sont listées en même temps que celles obtenues par les trois modèles les plus utilisés dans la littérature (Chrastil, Sparks et l'équation d'état modifiée par Schmit) et prises des tableaux AIII.1 et AIII.3 pour simplifier la comparaison.

La figure IV.1 présente d'une façon globale les résultats de la corrélation par le modèle d'*UNIQUAC* sous forme d'histogrammes pour simplifier l'analyse qualitative et quantitative. On peut voir clairement que pour tous les systèmes considérés, l'erreur obtenue est inférieure à 25% excepté pour le système phénol-CO<sub>2</sub>. Quantitativement, le modèle donne une erreur moyenne de 11,18% et une erreur globale (définie par l'équation IV.8) de 12,85%. Ces résultats démontrent le bon accord entre les valeurs de la solubilité corrélées par le modèle proposé et les valeurs expérimentales et reflètent ainsi ses capacités corrélatives.

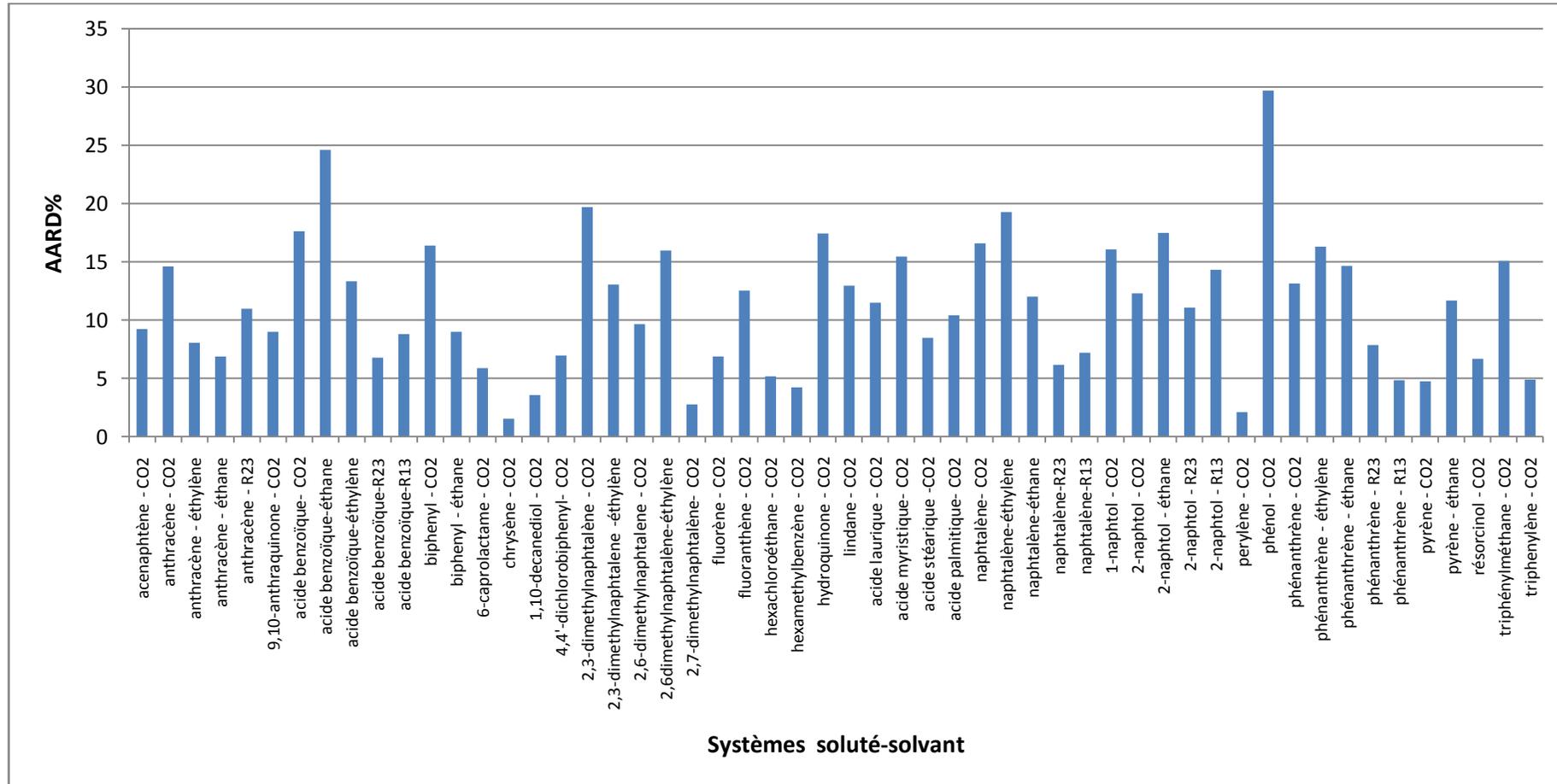
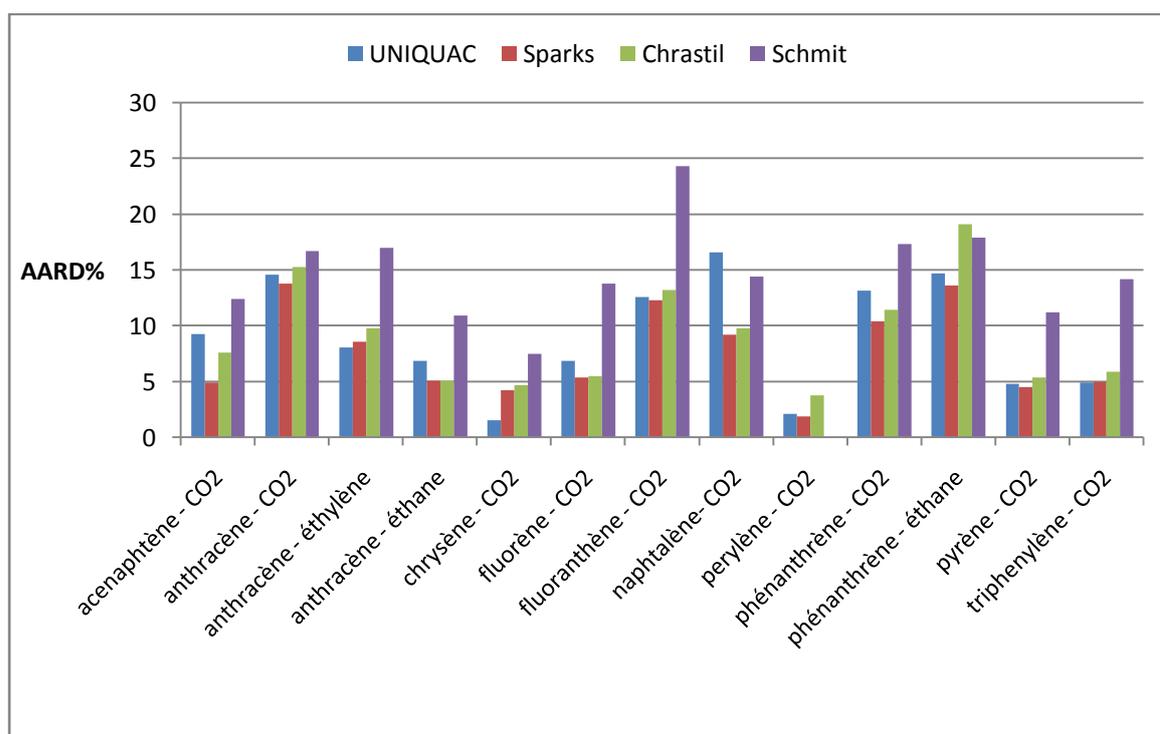


Figure IV.1 : Histogrammes représentant les résultats de la corrélation par le modèle UNIQUAC

En le comparant aux autres modèles de la littérature qui sont considérés dans cette partie et présentés dans le chapitre III en détail, le modèle d'*UNIQUAC* donne la meilleure représentation (AARD la plus petite) pour six systèmes soluté-solvant parmi l'ensemble des systèmes considérés. L'erreur de ces systèmes est munie d'une (\*) en exposant pour simplifié leur repérage. Généralement, et sur la totalité des systèmes considérés le modèle d'*UNIQUAC* donne une meilleure déviation (AARD) que le modèle de Schmit et *al.* basé sur l'équation d'état modifiée de Peng-Robinson. Aussi, il donne une déviation autant que le modèle de Chrastil qui comprend trois paramètres à optimiser pour plusieurs systèmes, comme il s'approche du modèle de Sparks qui comprend cinq paramètres pour certains autres systèmes considérés. À titre représentatif de cette comparaison, nous avons choisi de présenter dans la figure IV.2 les résultats obtenus juste pour une famille de composés organiques volatiles (COV) que nous avons déjà utilisé auparavant [4]. Ces constituants sont des aromatiques considérés comme des polluants de l'environnement.



**Figure IV.2 :** Histogrammes de comparaison du modèle *UNIQUAC* et d'autres modèles pour une famille de COV.

## IV.4 PREDICTION DE LA SOLUBILITE PAR LE MODELE UNIQUAC

### IV.4.1 Systèmes binaires

Pour évaluer les capacités prédictives, les données de solubilité pour chaque couple soluté-solvant sont divisées arbitrairement en deux sets. Le premier set appelé, set *apprentissage*, est utilisé pour régresser les paramètres du modèle. Ce set contient 70% des données arbitrairement sélectionnées des données de solubilité expérimentale. Le deuxième set, appelé set *test*, contient les 30% des données restantes et est utilisé pour tester les capacités prédictive du modèle. Donc les paramètres du modèle sont régressés en utilisant les données du set *apprentissage*, et utilisés directement après pour prédire la solubilité du soluté solide en utilisant le set *test*.

Pour pouvoir tester les capacités prédictives de n'importe quel modèle sur un système soluté-solvant, il faut avoir un nombre minimum et suffisant de données expérimentales pour ce système. Par conséquent, il faut qu'il y est un nombre assez représentatif dans le fichier d'apprentissage pour pouvoir optimiser les paramètres et un nombre minimum assez représentatif dans le fichier test pour pouvoir tester ces capacités prédictives. Par conséquent dans notre cas et dans cette partie on ne tiendra compte que des systèmes soluté-solvant qui contiennent au moins 22 points expérimentaux de solubilité. Ainsi, pour cette partie on utilisera 30 systèmes spécifiés comme suit : 24 systèmes soluté-CO<sub>2</sub>, 2 systèmes soluté-éthane et 3 systèmes soluté-éthylène.

Les résultats de cette partie (IV.4.1) sont présentés en détail par les histogrammes de la figure (IV.3) et par le tableau AIV.2 de l'annexe AIV. Ce dernier, présente les erreurs obtenues pour les deux sets *test* et *apprentissage* ainsi que l'erreur globale calculée par l'équation (IV.8).

$$\text{erreur globale}\% = \frac{\text{AARD \%}_{\text{apprentissage}} * N_{\text{apprentissage}} + \text{AARD \%}_{\text{test}} * N_{\text{test}}}{N_{\text{total}}} \quad (\text{IV.8})$$

L'évaluation de la capacité de prédiction est faite par la comparaison des valeurs des AARD% obtenues pour les deux sets. Pour être prédictif le modèle doit satisfaire la règle : les valeurs des AARD des deux sets doivent être minimales et du même ordre de grandeur. De la figure IV.3 on peut voir clairement que les erreurs obtenues pour le set de données *test* sont en accord avec ceux du set de données *apprentissage* et qu'en général elles sont du même ordre de grandeur sauf pour le système phénol-CO<sub>2</sub> ces résultats nous permettent de conclure que la capacité prédictive du modèle est bien démontrée.

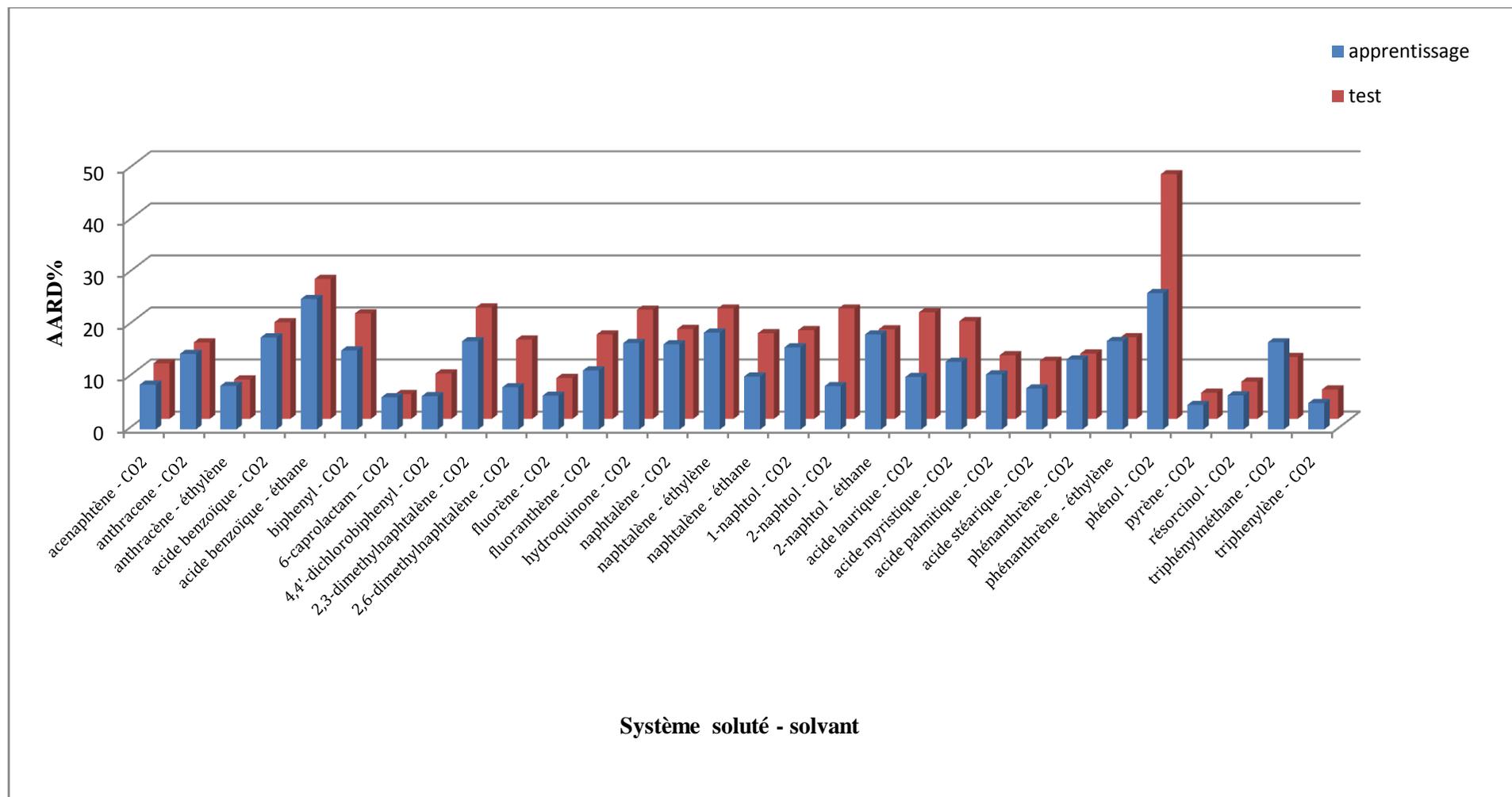
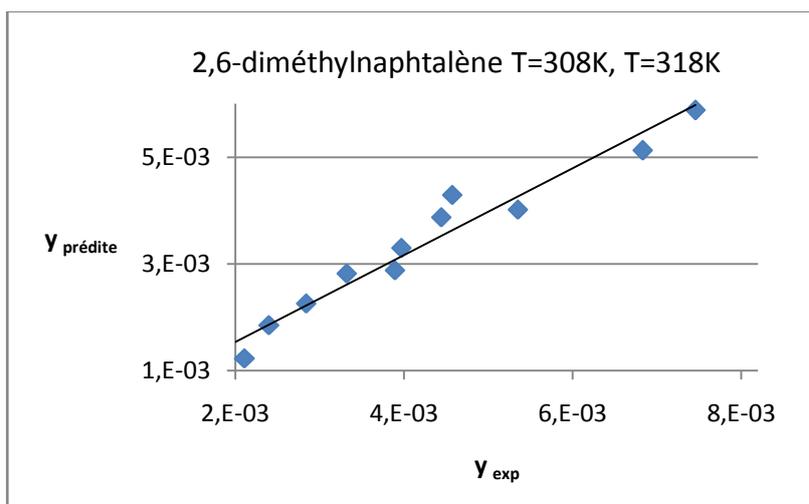


Figure IV.3 : Histogrammes représentant les écarts obtenus par le modèle UNIQUAC entre AARD% des sets *apprentissage* et *test*

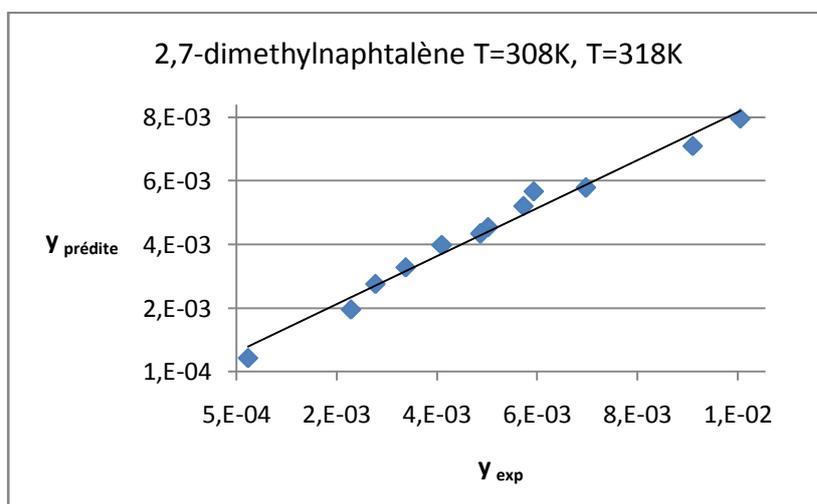
## IV.4.2 Systèmes ternaires

L'étude des systèmes à solutés mixtes est très importante, car la plupart des applications possibles de l'extraction par fluides supercritiques impliquent l'élimination d'un composé souhaité à partir d'une matrice de composants. Cependant, dans cette section, une tentative est faite pour prédire les solubilités de certains composés mixtes dans le dioxyde de carbone supercritique. Les données expérimentales de solubilité fournies par : Kosal et Holder [5] pour le mélange anthracène-phénanthrène, Pennisi et Chimowitz [6] pour le mélange 1,10-décanediol-acide benzoïque, Iwai *el al.* [7] pour le mélange 2,6- et 2,7-dimethylnaphtalènes sont utilisées. Les données de solubilité des composés considérés sont très petites et ont un ordre de grandeur de  $10^{-6}$ - $10^{-3}$ . Comme conséquence, on peut assumer que la densité de la phase supercritique est celle du solvant pur, et que le coefficient d'activité de chaque soluté est celui à dilution infinie. Dans ce cas les seuls paramètres qui sont pris en considération sont ceux soluté-CO<sub>2</sub>. Ainsi, les solubilités prédites sont estimées en utilisant les équations (I.24) et (IV.1) jusqu'à (IV.7.b) et les paramètres d'interaction des constituants considérés listés dans le tableau AIV.1 sont directement implémentés pour l'estimation de la solubilité de chacun des constituants du mélange.

Les figures IV.4 et IV.5 montrent un graphique de la solubilité expérimentale contre celle prédite des solutés mixtes 2,6- et 2,7-dimethylnaphtalènes dans le CO<sub>2</sub> supercritique pris arbitrairement à titre représentatif de l'habilité du modèle pour deux températures différentes. Les résultats de l'interpolation sont donnés en détail dans le tableau AIV.3 et ont déjà été publiés [8]. Les déviations absolues relatives moyennes (AARD) obtenues sont généralement petites confirmant l'habilité prédictive du modèle mais en même temps elles ont un ordre de magnitude considérablement élevé par rapport à celui des solutés dans les systèmes binaires. Ceci peut être attribué au fait que l'effet des interactions soluté-soluté n'est pas toujours négligeable et que la considération d'une dilution infinie pour tout les solutés peut être inexacte dans certains systèmes, du moment qu'il existe plusieurs études expérimentales importantes [9-11] qui prouvent que les interactions soluté-soluté sont parfois importantes même si la solution est diluée.



**Figure IV.4 :**  $y_{expérimentale}$  VS  $y_{prédite}$  du 2,6-diméthylnaphtalène mixé au 2,7-diméthylnaphtalène



**Figure IV.5 :**  $y_{expérimentale}$  VS  $y_{prédite}$  du 2,7-diméthylnaphtalène mixé au 2,6-diméthylnaphtalène

## IV.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'utilisation du modèle *UNIQUAC* pour la corrélation et la prédiction de la solubilité dans les fluides supercritiques. 54 systèmes soluté-solvant sont utilisés dans la partie *corrélation des données*, quantitativement, le modèle donne une erreur moyenne de 11,18% et une erreur globale de 12,85%, les résultats obtenus démontrent un bon accord entre les valeurs de la solubilité corrélées et celles expérimentales. Dans la partie *prédiction des données* nous avons présenté une méthodologie pour les systèmes binaires et une autre pour les systèmes ternaires. Les résultats obtenus confirment l'habileté du modèle à bien prédire les données de solubilité.

## IV.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Abrams, D. S.; Prausnitz, J.M. "Statistical thermodynamics of liquid mixtures. A new expression for the excess Gibbs energy of partly and completely miscible systems", *AIChE J.*, 1975, 21, 116.
- [2] Wilson, G.M., "Vapor-Liquid Equilibria. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 127-130.
- [3] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E.G., 1999. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, third ed. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.
- [4] L. Nasri, Z. Bensefati, S. Bensaad, "Correlation of the solubility of some organic aromatic pollutants in Supercritical carbon dioxide based on the *UNIQUAC* equation, *Energy Procedia* 18, 2012, pp.1261 – 1270.
- [5] E. Kosal, G D. Holder, "Solubility of Anthracene and Phenanthrene Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide," *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol.32, 1987, 148–150.
- [6] K.J. Pennisi and Eldred H. Chimowitz, "Solubilities of Solid 1,10-Decanediol and a Solid Mixture of 1,10-Decanediol and Benzoic Acid in Supercritical Carbon Dioxide," *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol.31, 1986, 285-288.
- [7] Y. Iwai, Y. Mori, N. Hosotani, H. Higashi, T. Furuya, Y. Arai, K. Yamamoto, Y. a Mito, "Solubilities of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalenes in supercritical carbon dioxide," *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol.38, 1993, 509-511.
- [8] L. Nasri, S. Bensaad, Z. Bensefati, "Correlation and prediction of the solubility of solid solutes in chemically diverse supercritical fluids based on the expanded liquid theory", *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3, 2013, 255-273.
- [9] J. F. Brenneck, and C. A. Eckert, "Phase equilibria for supercritical fluid process design", *AIChE Journal*, Vol.35, 1989, No.9, 1409-1427.
- [10] R.T. Kurnik and R.C. Reid, "solubility of solid mixtures in supercritical fluids," *Fluid Phase Equilibria*, Vol.8, 1982, 93-105.
- [11] J. Kwiatkowski, Z. Lisicki, W. Majewski, " an experimental method for measuring solubilities of solids in supercritical fluids," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol.88, 1984, 865-869.

**ANNEXE**

**AIV**

**Tableau AIV.1** : Résultats de la corrélation par le modèle *UNIQUAC*

	N	a <sub>012</sub>	b <sub>012</sub>	a <sub>021</sub>	b <sub>021</sub>	AARD%
acenaphène - CO <sub>2</sub>	45	1,554	-0,414	0,118	-0,517	9,23
						7,6 Chrastil 4,9 Sparks 12,4 Schmit
anthracène - CO <sub>2</sub>	206	2,379	-0,219	-0,357	0,598	14,58
						15,2 Chrastil 13,8 Sparks 16,7 Schmit
anthracène - éthylène	27	2,284	-0,356	-0,277	0,841	8,06*
						9,7 Chrastil 8,6 Sparks 17,0 Schmit
anthracène - éthane	13	1,840	-0,711	-0,053	0,844	6,87
						5,1 Chrastil 5,1 Sparks 10,9 Schmit
anthracène - R23	6	2,211	-0,636	0,003	-0,432	10,99
						10,9 Chrastil 8,9 Sparks 15,9 Schmit
9,10-anthraquinone - CO <sub>2</sub>		2,420	-0,950	-0,073	1,125	8,99
						7,4 Chrastil 7,3 Sparks 7,1 Schmit
acide benzoïque- CO <sub>2</sub>	75	2,497	-0,402	-0,135	1,511	17,60
						12,7 Chrastil 10,9 Sparks 11,3 Schmit
acide benzoïque-éthane	23	2,522	-0,322	-0,055	3,006	24,60
						15,3 Chrastil 10,8 Sparks 10,2 Schmit
acide benzoïque-éthylène	15	2,755	-0,729	-0,051	1,456	13,31
						3,5 Chrastil 3,3 Sparks 3,5 Schmit
acide benzoïque-R23	8	2,520	-0,366	-0,047	1,822	6,80
						4,3 Chrastil 4,2 Sparks 15,1 Schmit
acide benzoïque-R13	10	2,720	-0,409	-0,053	1,627	8,82
						2,5 Chrastil 2,1 Sparks 2,2 Schmit

Tableau AIV.1 : (suite)

	N	a <sub>012</sub>	b <sub>012</sub>	a <sub>021</sub>	b <sub>021</sub>	AARD%
biphenyl - CO <sub>2</sub>	57	1,623	-0,451	-0,107	0,927	16,39
						11,6 Chrastil 11,0 Sparks 19,1 Schmit
biphenyl - éthane	8	1,303	-0,403	-0,066	1,942	8,99
						4,4 Chrastil 3,3 Sparks 6,6 Schmit
6-caprolactame - CO <sub>2</sub>	26	1,649	0,951	-0,375	1,860	5,91
						7,8 Chrastil 5,5 Sparks 16,4 Schmit
chrysène - CO <sub>2</sub>	11	0,881	0,537	10,003	-4,672	1,54*
						4,67 Chrastil 4,21 Sparks 7,49 Schmit
1,10-decanediol - CO <sub>2</sub>	15	1,803	-0,357	-0,090	-0,370	3,57
						3,3 Chrastil 3,2 Sparks 6,1 Schmit
4,4'-dichlorobiphenyl- CO <sub>2</sub>	48	1,811	-0,249	-0,076	1,392	6,99
						4,5 Chrastil 4,4 Sparks 10,3 Schmit
2,3-dimethylnaphtalène - CO <sub>2</sub>	25	0,679	-0,374	2,424	-2,160	19,71*
						21,4 Chrastil 21,0 Sparks 32,9 Schmit
2,3-dimethylnaphtalène éthylène	18	0,525	-0,827	3,659	-2,930	13,04
						20,2 Chrastil 8,8 Sparks 17,8 Schmit
2,6-dimethylnaphtalène - CO <sub>2</sub>	23	0,902	-0,556	0,802	-0,702	9,68
						8,5 Chrastil 8,4 Sparks 13,6 Schmit
2,6dimethylnaphtalène- éthylène	18	0,513	-0,890	3,244	-2,441	15,97
						17,3 Chrastil 5,7 Sparks 10,4 Schmit
2,7-dimethylnaphtalène- CO <sub>2</sub>	10	1,192	-0,332	0,271	-1,579	2,78
						4,9 Chrastil 1,6 Sparks 12,6 Schmit

Tableau AIV.1 : (suite)

	N	a <sub>012</sub>	b <sub>012</sub>	a <sub>021</sub>	b <sub>021</sub>	AARD%
fluorène - CO <sub>2</sub>	146	1,038	-0,371	1,174	-1,299	6,87
						5,5 Chrastil 5,4 Sparks 13,8 Schmit
fluoranthène - CO <sub>2</sub>	68	1,308	-0,153	1,209	-2,011	12,55
						13,2 Chrastil 12,3 Sparks 24,3 Schmit
hexachloroéthane - CO <sub>2</sub>	15	0,185	0,956	1,018	-2,287	5,19
						9,4 Chrastil 3,9 Sparks 10,7 Schmit
hexaméthylbenzène - CO <sub>2</sub>	21	0,600	0,361	1,425	-2,113	4,25*
						9,4 Chrastil 6,6 Sparks 15,6 Schmit
hydroquinone - CO <sub>2</sub>	61	2,462	-0,288	28,769	-3,684	17,44
						12,2 Chrastil 8,5 Sparks 59,3 Schmit
lindane - CO <sub>2</sub>	10	0,673	-0,777	2,710	-1,170	12,96
						1,45 Chrastil 1,22 Sparks 29,9 Schmit
acide laurique - CO <sub>2</sub>	24	0,678	-0,602	2,480	-2,091	11,48*
						16,5 Chrastil 11,9 Sparks 14,6 Schmit
acide myristique- CO <sub>2</sub>	30	1,256	-0,466	0,377	-2,154	15,45
						15,2 Chrastil 13,7 Sparks 15,1 Schmit
acide stéarique -CO <sub>2</sub>	28	1,12	-0,32	0,46	-0,50	8,49
						8,1 Chrastil 6,4 Sparks 31,3 Schmit
acide palmitique- CO <sub>2</sub>	27	1,526	-0,383	6,295	-42,146	10,42
						8,8 Chrastil 8,1 Sparks 13,1 Schmit
naphtalène- CO <sub>2</sub>	242	0,921	-0,091	0,757	-2,453	16,57
						9,8 Chrastil 9,2 Sparks 14,4 Schmit

Tableau AIV.1 : (suite)

	N	a <sub>012</sub>	b <sub>012</sub>	a <sub>021</sub>	b <sub>021</sub>	AARD%
naphtalène-éthylène	166	0,741	-0,490	1,327	-1,779	19,26
						9,4 Chrastil 7,4 Sparks 16,4 Schmit
naphtalène-éthane	48	0,718	-0,705	0,675	-1,194	12,01
						9,1 Chrastil 8,4 Sparks 14,1 Schmit
naphtalène-R23	14	0,873	-0,281	1,035	-1,361	6,16
						3,0 Chrastil 1,8 Sparks 9,7 Schmit
naphtalène-R13	14	0,738	-0,195	1,325	-1,649	7,22
						1,7 Chrastil 1,6 Sparks 6,05 Schmit
1-naphtol - CO <sub>2</sub>	64	1,347	-0,282	2,695	-1,961	16,05
						17,8 Chrastil 12,8 Sparks 23,3 Schmit
2-naphtol - CO <sub>2</sub>	48	1,535	-0,114	1,735	-2,258	12,31
						12,1 Chrastil 11,8 Sparks 18,9 Schmit
2-naphtol - éthane	22	1,662	-0,115	1,549	-1,916	17,46
						6,4 Chrastil 4,7 Sparks 10,9 Schmit
2-naphtol - R23	9	1,595	-0,088	1,609	-2,146	11,09
						2,5 Chrastil 2,6 Sparks 11,6 Schmit
2-naphtol - R13	8	1,526	0,132	2,902	-2,458	14,34
						3,3 Chrastil 3,4 Sparks 7,0 Schmit
perylène - CO <sub>2</sub>	19	1,054	-0,641	21,766	-3,281	2,12
						3,8 Chrastil 1,9 Sparks
phénol - CO <sub>2</sub>	73	1,456	-0,203	0,990	-1,531	29,70
						25,1 Chrastil 22,1 Sparks 26,4 Schmit

Tableau AIV.1 : (suite)

	N	a <sub>012</sub>	b <sub>012</sub>	a <sub>021</sub>	b <sub>021</sub>	AARD%
phénanthrène - CO <sub>2</sub>	281	1,966	-0,352	-0,053	1,965	13,15
						11,4 Chrastil 10,4 Sparks 17,3 Schmit
phénanthrène - éthylène	42	2,06	-0,37	-0,12	1,81	16,31
						11,2 Chrastil 5,5 Sparks 16,8 Schmit
phénanthrène - éthane	17	2,04	-0,18	-0,23	1,47	14,67
						19,1 Chrastil 13,6 Sparks 17,9 Schmit
phénanthrène - R23	6	2,11	-0,31	-0,14	1,13	7,85
						6,7 Chrastil 4,9 Sparks 7,1 Schmit
phénanthrène - R13	6	1,93	-0,36	-0,05	2,27	4,84
						2,5 Chrastil 1,9 Sparks 4,7 Schmit
pyrène - CO <sub>2</sub>	235	2,19	-0,37	-0,06	1,89	4,78
						5,4 Chrastil 4,5 Sparks 11,2 Schmit
pyrène - éthane	15	1,87	-0,46	-0,06	1,75	11,66
						1,5 Chrastil 1,1 Sparks 6,1 Schmit
résorcinol - CO <sub>2</sub>	26	3,12	-0,29	-0,02	3,25	6,71
						2,9 Chrastil 1,9 Sparks 65,6 Schmit
triphénylméthane - CO <sub>2</sub>	111	1,80	-0,17	-0,27	0,69	15,08
						15,2 Chrastil 14,3 Sparks 24,7 Schmit
triphenylène - CO <sub>2</sub>	53	3,37	-0,31	-0,80	-0,0038	4,89*
						5,9 Chrastil 5,0 Sparks 14,2 Schmit

Tableau AIV.2 : Capacités prédictives du modèle *UNIQUAC*

Système	N <sub>total</sub>	Set apprentissage		Set test		erreur globale
		N	AARD%	N	AARD%	
acenaphtène - CO <sub>2</sub>	45	31	8,59	14	10,68	9,24
anthracene - CO <sub>2</sub>	206	144	14,51	62	14,70	14,57
anthracène - éthylène	27	18	8,36	9	7,57	8,10
acide benzoïque - CO <sub>2</sub>	75	52	17,66	23	18,57	17,94
acide benzoïque - éthane	23	16	25,06	7	26,90	25,62
biphenyl - CO <sub>2</sub>	57	39	15,15	18	20,27	16,77
6-caprolactam – CO <sub>2</sub>	32	22	6,18	10	4,76	5,74
4,4'-dichlorobiphenyl - CO <sub>2</sub>	48	33	6,38	15	8,71	7,11
2,3-dimethylnaphtalène - CO <sub>2</sub>	25	17	16,93	8	21,40	18,36
2,6-dimethylnaphtalène - CO <sub>2</sub>	23	16	8,10	7	15,24	10,27
fluorène - CO <sub>2</sub>	146	102	6,48	44	7,86	6,90
fluoranthène - CO <sub>2</sub>	68	47	11,33	21	16,22	12,84
hydroquinone - CO <sub>2</sub>	61	42	16,59	19	20,98	17,96
naphtalène - CO <sub>2</sub>	242	169	16,36	73	17,28	16,64
naphtalène - éthylène	166	116	18,58	50	21,20	19,37
naphtalène - éthane	48	33	10,16	15	16,45	12,13
1-naphtol - CO <sub>2</sub>	64	44	15,76	20	17,05	16,16
2-naphtol - CO <sub>2</sub>	48	33	8,32	15	21,20	12,35
2-naphtol - éthane	22	15	18,24	7	17,22	17,92
acide laurique - CO <sub>2</sub>	24	16	10,06	8	20,48	13,53
acide myristique - CO <sub>2</sub>	30	20	12,98	10	18,78	14,91
acide palmitique - CO <sub>2</sub>	27	18	10,54	9	12,23	11,10
acide stéarique - CO <sub>2</sub>	28	19	7,87	9	11,15	8,92
phénanthrène - CO <sub>2</sub>	281	196	13,44	85	12,54	13,17
phénanthrène - éthylène	42	29	16,97	13	15,68	16,57
phénol - CO <sub>2</sub>	73	51	26,18	22	47,01	32,40
pyrène - CO <sub>2</sub>	235	164	4,71	71	5,04	4,81
résorcinol - CO <sub>2</sub>	26	18	6,52	8	7,17	6,72
triphénylméthane - CO <sub>2</sub>	111	77	16,73	34	11,90	15,25
triphenylène - CO <sub>2</sub>	53	37	5,05	16	5,66	5,23

**Tableau AIV.3:** Résultats de la prédiction de la solubilité des solutés considérés dans les systèmes ternaires par le modèle *UNIQUAC*

Soluté	N	T-intervalle (K)	P-intervalle (bar)	$\rho_r$ intervalle	AARD (%)
anthracène	10	308-318	104-242	1,19-1,92	27,0
phénanthrène	10	308-318	104-242	1,19-1,92	15,5
2,6-dimethyl naphthalène	12	308-318	90-247	0,72-1,92	18,1
2,7-dimethyl naphthalène	12	308-318	90-247	0,72-1,92	16,9
1,10-decanediol	10	308-318	164-307	1,64-1,99	26,2
acide benzoïque	10	308-318	164-307	1,64-1,99	9,5

## V. Conclusion Générale et Perspectives

Etant des solvants puissants avec des propriétés uniques, les fluides supercritiques ont un potentiel important d'application dans un grand nombre de procédés d'extraction. Leur utilisation présente un large spectre de potentialités dans de nombreux domaines d'activités.

Le développement de n'importe quelle application des fluides supercritiques dépend de la détermination et la modélisation de la propriété thermo physique la plus importante dans ce cas et qui est bien *la solubilité*. Cette importance a poussé les chercheurs à proposer différents modèles issus de différentes approches thermodynamiques qui peuvent être classées en deux groupes: théoriques ou semi-empiriques (comme les modèles basés sur les équations d'état) et empiriques (comme ceux basés sur la densité du fluide supercritique). Chaque groupe a ses propres inconvénients et avantages, en plus ces modèles ont été soit testés sur un intervalle restreint de données de solubilités et de conditions de température et de pression, ou soit plus utilisés pour la corrélation que pour la prédiction. L'objectif de ce travail s'est basé sur tous ces derniers points.

Dans une première étape, la construction d'une base de données de solubilités des solides dans les fluides supercritiques est faite. Cette base de données contient plus de 2900 points expérimentaux de 38 solutés solides représentant différentes familles de molécules. Ces données ont été collectées à partir de 64 références bibliographiques publiées depuis 1948 et couvrant différentes conditions opératoires de température et de pression. Ainsi, La capacité corrélatrice de chaque modèle considéré est testée sur l'ensemble des points expérimentaux de données de solubilité pour chaque couple soluté-solvant contenu dans la base de données à différentes température et pression. Les résultats de cette partie montrent que le modèle de Sparks et *al.* avec ses cinq paramètres donne la meilleure capacité corrélatrice.

L'importance de pouvoir utiliser un modèle qui ne permet pas seulement de bien corréler et prédire la solubilité des solides dans les fluides supercritiques, mais qui permet aussi d'avoir des informations sur le comportement thermodynamique de la phase supercritique et des interactions soluté-solvant, aussi qui aie l'avantage de ne pas dépendre de l'utilisation des propriétés physiques telles que les propriétés critiques, facteur acentrique, et pression de sublimation du solide pur, nous a mené à proposer comme dernière étape, l'utilisation d'un des modèles thermodynamiques qui ont été peu ou pas du tout utilisés pour la modélisation des équilibres solide-fluide supercritique. Ce modèle est basé sur la théorie du liquide

expansible, et c'est celui d'*UNIQUAC*. Ce modèle, étant considéré à la base comme prédictif une évaluation de ces capacités prédictives est faite en suivant une méthodologie présentée en détail pour les systèmes binaires et une autre pour les systèmes ternaires après avoir évalué ses capacités corrélatives. Les capacités corrélatives et prédictives sont évaluées en comparant les valeurs de l'erreur relative moyenne absolue, AARD, pour chaque couple soluté-solvant. Les résultats de cette partie montrent que les valeurs calculées de la solubilité sont en bon accord avec celles expérimentales ce qui confirme l'habileté du modèle de corrélérer et prédire la solubilité.

En perspective de ce travail, nous pourrions envisager d'utiliser l'importante base de données élaborée dans ce travail pour tester d'autres modèles thermodynamiques comme celui de Wilson, NRTL, Margules, et surtout UNIFAC. Ce dernier est dérivé comme son nom l'indique de l'équation UNIQUAC et est basée sur le concept de contribution de groupe du moment que dans ce modèle chaque molécule dans le mélange est définie comme un assemblage de groupes fonctionnels structuraux, ainsi dans le modèle UNIFAC, le terme combinatoire est le même que celui dans UNIQUAC car seules les propriétés du constituant pures entrent dans sa définition, mais le terme résiduel est différent.

Aussi, nous pourrions envisager de revoir certains modèles de la littérature et présentés dans ce travail comme celui de Mendez-Teja. D'après ses auteurs, ce modèle peut être utilisé pour prédire la solubilité des solutés si on considère le même intervalle de température. Ses capacités peuvent être revues par l'introduction de certains paramètres comme les indices de connectivité qui pourraient les améliorer nettement.

## Résumé

La solubilité d'un soluté dans un fluide supercritique est la propriété thermo physique la plus importante à déterminer et à modéliser comme première étape pour développer n'importe quelle application des fluides supercritiques. Du moment que l'approche expérimentale consomme beaucoup de temps pour établir les équilibres de phase et la fiabilité des résultats dépend énormément sur la pureté des échantillons et des techniques expérimentales utilisées il est d'un intérêt considérable d'utiliser la modélisation mathématique pour décrire l'équilibre des phases. L'importance de pouvoir utiliser un modèle qui ne permet pas seulement de bien corrélérer et prédire la solubilité des solides dans les fluides supercritiques, mais qui permet aussi d'avoir des informations sur le comportement thermodynamique de la phase supercritique et des interactions soluté-solvant fait la base de ce travail. Ce modèle devrait aussi avoir l'avantage de ne pas dépendre de l'utilisation de propriétés physiques telles que les propriétés critiques, facteur acentrique, et pression de sublimation du solide pur.

En se basant sur les données de solubilités publiées dans la littérature, une base de données de solubilités des solides dans les fluides supercritiques est construite dans ce travail. Cette base de données contient plus de 2900 points expérimentaux de 38 solutés solides représentant différentes familles de molécules et couvrant différentes conditions opératoires de température et de pression. La construction d'une telle base de données aussi large nous a permis de bien évaluer les capacités corrélatives des modèles d'estimation de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques issus de différentes approches les plus utilisés (Chrastil, Del vall, Mendez-Teja, Schmi-Reid etc.) et aussi faire une comparaison entre eux. Les résultats obtenus dans cette partie montrent que le modèle de Sparks et *al.* avec ces cinq paramètres est le mieux représentatif. Aussi, dans ce travail une technique est présentée et testée pour la corrélation et la prédiction de la solubilité des solutés solide dans différents fluides supercritiques avec une méthodologie basée sur la théorie du liquide expansible, dans laquelle l'équilibre solide-fluide est modélisé par un modèle de composition locale et qui est celui d'*UNIQUAC*. La base de données est utilisée pour son élaboration, tel que les résultats obtenus dans cette partie montrent que le modèle proposé donne une erreur moyenne de 11,18% sur l'ensemble de la base de données considérée sur un intervalle de 1,5-29,7. Ces résultats démontrent que la solubilité calculée est en accord avec celle expérimentale. Une comparaison entre le modèle *UNIQUAC* et les modèles de la littérature les plus utilisés est faite. Les performances du modèle sont similaires et parfois supérieures à celles des autres

modèles considérés. De plus, les capacités prédictives du modèle proposé sont bien démontrées aussi bien pour les systèmes binaires que pour les systèmes ternaires.

## Abstract

The solubility of a solute in a supercritical fluid is perhaps the most important thermo physical property that must be determined and modeled for an efficient design of any extraction procedure based on supercritical solvents. Since the experimental determination of the solubilities of various solutes in supercritical fluids at each operating condition is tedious, time-consuming and not reported in literatures, there is a considerable interest in mathematical models that can accurately predict the solubilities of solid solutes in supercritical fluids. Therefore it is essential to have a model that not only can accurately correlate but also predict phase equilibrium properties. Some of the models that have been used for correlating solubility data can be classified in two classes, equations of state based models (EOS) and empirical models. EOS based models require the prior knowledge of a certain number of parameters such as the critical properties (temperature and pressure), acentric factor and the sublimation pressure of the solid solute. These parameters are not available and specifically for many high molecular weight compounds and are calculated using group contribution methods, which could lead to solubility error prediction. Due to the lack of information on these properties, empirical models are often used for the correlation of experimental solubility data. These models are known as density-based models and consist of equations that contain constants that are empirically adjusted for each compound. Although simple, these models rely much on the knowledge of the thermodynamic behaviour of the supercritical solvent rather than of the solute, and are mostly capable of correlating rather than predicting the solubility. They are used for quantitative determination of the solute solubility in supercritical phase at equilibrium, and do not provide qualitative information about the solute-solvent interaction. The main objective of this work is based on all these points.

On the basis of published literature data, an exhaustive solubility database consisting of more than 2900 experimental solubility data of different compounds in chemically diverse supercritical fluids is built. The correlative capabilities of some considered models (Chrastil, Del vall, Sparks, Mendez-Teja, Tavlarides, Schmit-Reid) are assessed by testing them on the whole of the database. The results of this part shows that the Sparks *et al.* model with its five parameters give the best representation for the most systems considered.

In another step, we propose the correlation and prediction of the solubility with a methodology based on the expanded liquid theory, in which the solid–fluid equilibrium is modeled using the local composition model of *UNIQUAC* and the built data base is used for its elaboration. The proposed model achieves a mean AARD% of 11.18 on a whole database

and on a range of 1.5 to 29.7, these results show that the calculated solubility data are in good agreement with the experimental ones. Comparison between the considered literature correlations and the proposed model was justified using comparative criteria. The model's performance is similar and sometimes superior to the literature models considered. The advantage of this model include the following: it does not require the knowledge of critical properties of the solutes and does take into account the binary interaction between solid solute and solvent. Moreover the predictive capabilities of the proposed model were well demonstrated both for solid-solvent and mixed solids-solvent.

## ملخص

ذوبان المادة في السوائل فوق الحرجة ربما كان الممتلكات المادية الحرارية الأكثر أهمية التي يجب أن تحدد و على غرار تصميم كفاءة من أي إجراء على أساس استخراج المذيبات فوق الحرجة . منذ تقرير التجريبية من الذوبان من المواد المذابة في السوائل فوق الحرجة مختلف في كل حالة تشغيل شاقة ، تستغرق وقتا طويلا و لم يبلغ عنها في الدراسات ، وهناك اهتمام كبير في النماذج الرياضية التي يمكن التنبؤ بدقة درجات الذوبان من المواد المذابة في السوائل فوق الحرجة الصلبة . ولذلك فمن الضروري أن يكون النموذج الذي لا يمكن إلا أن ربط بدقة ولكن أيضا التنبؤ بخصائص مرحلة التوازن . بعض النماذج التي استخدمت لربط البيانات الذوبان يمكن تصنيفها في فئتين ، معادلات النماذج القائمة على EOS والنماذج التجريبية . نماذج EOS تتطلب معرفة مسبقة من عدد معين من المعلمات مثل خصائص الحرجة درجة الحرارة والضغط، عامل لامركزي والضغط التسامي من المذاب الصلب . هذه المعايير ليست متاحة ، وتحديدًا بالنسبة لكثير من المركبات عالية الوزن الجزيئي و تحسب باستخدام أساليب مساهمة المجموعة، مما قد يؤدي إلى خطأ تنبؤ الذوبان . نظرا لعدم وجود معلومات عن هذه الخصائص، وغالبا ما تستخدم النماذج التجريبية للارتباط البيانات الذوبان التجريبية . وتعرف هذه النماذج القائمة على الكثافة وتتكون من المعادلات التي تحتوي على الثوابت التي يتم تعديلها تجريبيا لكل مجمع . على الرغم من أن بسيطة، وهذه النماذج تعتمد كثيرا على معرفة سلوك الحرارة من فوق الحرجة بدلا من المذيبات من المذاب، ومعظمها قادرة على ربط بدلا من التنبؤ الذوبان . يتم استخدامها لتحديد الكمي للذوبان المذاب في المرحلة الحرجة في التوازن، وليس لتوفير معلومات نوعية حول التفاعل المذاب المذيب . ويستند الهدف الرئيسي من هذا العمل على جميع هذه النقاط.

استنادا إلى بيانات الذوبان في الكتابات المنشورة ، قاعدة بيانات لدرجات الذوبان الصلبة في السوائل فوق الحرجة شيدت في هذا العمل . تحتوي قاعدة البيانات هذه أكثر من 2900 نقاط البيانات التي تمثل 38 عائلات مختلفة الجزيئات الصلبة الذائبة التي تغطي مختلف ظروف التشغيل درجة الحرارة والضغط . وقد أتاح بناء قاعدة بيانات كبيرة من هذا القبيل لنا إجراء تقييم دقيق لنماذج تقدير قدرة التبعية للذوبان المواد الصلبة في السوائل فوق الحرجة من مختلف النهج الأكثر شيوعا (Chrastil ديل فال ، منديز - تيجا ، Schmit ريد الخ . ) ، وكذلك إجراء مقارنة بينهما . النتائج التي تم الحصول عليها في هذا القسم تظهر أن نموذج سباركس وآخرون . مع معلماته الخمسة هي أفضل ممثل . أيضا ، في هذا العمل يقدم تقنية و اختبار الارتباط و التنبؤ ذوبان المواد الصلبة في السوائل فوق الحرجة مع منهجية مختلفة تقوم على نظرية السائل قابل للتمديد، حيث يتم على غرار استخدام نموذج UNQUAC للتوازن .

النتائج التي تم الحصول عليها في هذا القسم تبين أن النموذج المقترح يوفر خطأ 11.18 % على قاعدة البيانات و وتتراوح من 1.5 % حتى 29.7 % . تظهر هذه النتائج تقييم قدرات هذا النموذج الجديد حيث أن النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام النموذج المقترح في اتفاق جيد مع البيانات التجريبية المستخدمة . تم إجراء مقارنة بين نموذج UNQUAC ونماذج من الأكثر استخداما . أداء نموذج UNQUAC متشابهة وأحيانا أكبر من تلك التي تعتبر نماذج أخرى.

## Travaux Réalisés

### 1- Conférences

- Présentation orale à la conférence internationale « TERRAGREEN12 INTERNATIONAL CONFERENCE » *Clean Energy Solutions for Sustainable Environment (CESSE)* 16-18 Février 2012, Beyrut – Liban
- Présentation orale à la conférence internationale « The international renewable energy congress » ( IREC12) 20-22 Decembre 2012, Sousse, Tunisie.

### 2- Publications

- Correlation of the solubility of some organic aromatic pollutants in Supercritical carbon dioxide based on the *UNIQUAC* equation, *Energy Procedia* 18, 2012, 1261 – 1270.
- Correlation and prediction of the solubility of solid solutes in chemically diverse supercritical fluids based on the expanded liquid theory, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3, 2013, 255-273.
- Modeling the Solubility of Dihydroxybenzoic Acid and Methylbenzoic Acid Isomers in Supercritical Carbon Dioxide, *International Journal of Thermodynamics*, 17, 2, 2014, 81-85.