



N° d'ordre :.....

N° de série :.....

THESE

En vue de l'obtention du doctorat LMD en Génie des Procédés.
Option : Génie Chimique

Présentée par
Mr. MOUDJARI YUCEF

**Modélisation des équilibres Liquide-Solide par une
nouvelle approche basée sur le concept de contribution
de groupes « GC-NRTL modifié »**

Devant le jury :

Mr. MENIAI A-H
Mme. LOUAER .W
Mr. ZERMANE .A
Mr. MADANI .H
Mme. OUTILI .N
Mr. CHIKHI .M

Professeur, Université Constantine 3
MCA, Université Constantine 3
MCA, Université d'Oum El Bouaghi
MCA, Université Hadj Lakhdar Batna
MCA, Université Constantine 3
MCA, Université Constantine 3

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examinatrice
Examineur

Soutenue le / / 2015

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné santé et courage pour terminer ce travail dans les meilleures conditions.

J'adresse mes sincères remerciements à ma directrice de thèse Dr LOUAER Wahida , Maitre de conférences à l'université Constantine 3. Elle m'a encouragé tout au long de ce travail, et m'a fait profiter de son expérience, sa méthode pédagogique. Sa disponibilité, son encadrement précieux et son soutien quotidien m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur MENIAI Abdeslam-Hassen, Professeur à l'université Constantine 3 et Doyen de la Faculté du Génie des Procédés, d'avoir accepté de présider ce jury. Ses précieux conseils, son expérience et ses grandes qualités Scientifiques ont été indispensables à mon travail.

Je souhaite également remercier Mme OUTILI Nawel et Messieurs MADANI Hakim, ZERMANE Ahmed, CHIKHI Mustapha qui m'ont fait l'honneur d'être les examinateurs de ma thèse.

Je remercie tout particulièrement Le Professeur Rafiqul Gani, directeur du laboratoire CAPEC à l'université technique du Danemark, qui m'a accueilli dans son laboratoire et de m'avoir permis de réaliser mon travail. Je le remercie également pour toute sa confiance et ses encouragements. Je voudrais enfin remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire CAPEC, au sein duquel j'ai été si bien accueilli. Plus particulièrement, je remercie Soheil, Stephano, Sawitree et Angen à qui je souhaite beaucoup de réussite dans leurs travaux de recherches.

Je ne peux évidemment pas oublier de remercier tous mes collègues doctorants avec qui j'ai partagé ma vie pendant plus de cinq ans : Didine, Mohammed, Laid, Mahfoud, Bilel, Abde elbbar, Bilel, Leila, Imène, Wafa, Amel, Meriem, Fatima, Sassia, Aida et Ismahane...

Je termine cette longue liste par ma famille qui m'a soutenu tout au long de ma thèse, et qui m'a fait l'immense plaisir d'être venue m'écouter soutenir. Merci à mes parents, à mes frères et sœurs.

TABLE DE MATIERE

Liste des tableaux	i
Liste des figures	ii
Nomenclature	iii
Introduction générale	1

Chapitre I

Revue Bibliographique et aspects théoriques

Introduction

I.1. Equation d'équilibre	3
I.2 Modèles de coefficient d'activité	7
I.2.1 Modèles semi-prédictifs	8
I.2.1.1 Modèles de Van Laar et Margules	8
I.2.1.2 Modèles de Wilson	9
I.2.1.3 Equation NRTL	11
I.2.1.4 Modèle UNIQUAC	13
I.2.2 Modèles prédictifs	15
I.2.2.1 Principe et concept de contribution de groupes	15
I.2.2.2 Modèle ASOG	17
I.2.2.3 Modèle UNIFAC	18
Références Bibliographiques	22

Chapitre II

Etude préliminaire

Introduction	26
II.1 : Prédiction de la solubilité du Naproxène	26
II.2 Discussion des résultats	28
II.3 Modélisation de la solubilité du Triméthoprime	32
II.4 Conclusion et perspectives	35
Références Bibliographiques	36

Chapitre III

Description et mise en œuvre de la nouvelle approche GC-NRTL modifié

III.1 Aspect théorique du modèle GC-NRTL modifié	37
III.2 Développement du modèle GC-NRTL modifié	38
III.2.1 Contribution combinatoire	38
III.2.2 Contribution résiduelle	41
III.3 Mise en œuvre du modèle GC-NRTL modifié	43
III.3.1 Constitution d'une banque de données	43
III.3.2 Procédure d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes	44
III.3.2.1 Méthode de simplexe de Nelder & Mead	45
III.3.2.2. Méthode d'initialisation	47
III.3.2.3 Algorithme de calcul des paramètres d'interaction	48
III.3.3 Test de validation du modèle GC-NRTL modifié	48
Références Bibliographiques	50

Chapitre IV

Résultats et discussion

Introduction	52
IV.1 Constitution de la base de données	53
IV.1.1 Systèmes considérés	53
IV.1.2 Propriétés de corps purs	53
IV.2 Résultats et discussion	55
IV.2.1 Estimation des paramètres d'interaction de groupes	55
IV.2.2 Matrice des paramètres d'interaction entre groupes estimés	56
IV. 2.3 Prédiction de la solubilité par GC-NRTL modifié	57
IV. 3 Validation du modèle GC-NRTL modifié	74
IV.3.1 Résultats numériques	74
IV.3.2 Illustrations graphiques	83
IV .4 Interprétation générale des résultats	87
Références Bibliographiques	88
CONCLUSION GENERALE	89

ANNEXES

TRAVAUX PUBLIES

RESUME

ABSTRACT

ملخص

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau I.1 Récapitulatif des modèles Van Laar et Mergules.	9
Tableau I.2 Principe du concept de composition locale.	10
Tableau II.1 Paramètres d'interactions NRTL (a_{ij}) du Naproxène.	27
Tableau II.2 Paramètres d'interaction (\mathbf{a}_{mn}) estimés de ACCH_3O .	30
Tableau II.3 Paramètres d'interaction de groupement AN.	32
Tableau II.4 Paramètres d'interactions NRTL (a_{ij}) du Triméthoprim.	33
Tableau IV.1 Statistique de différents systèmes traités.	53
Tableau IV.2 Propriétés thermodynamiques des solutés.	54
Tableau IV.3 Groupements fonctionnels pour les différents systèmes.	55
Tableau IV.4 Solubilités expérimentales et calculées par UNIFAC et GC-NRTL des systèmes hydrocarbonés.	58
Tableau IV.5 Solubilités expérimentales et calculées par UNIFAC et GC-NRTL des systèmes Oxygénés.	61
Tableau IV.6 Solubilités expérimentales et calculées par UNIFAC et GC-NRTL des systèmes Nitrogénés.	66
Tableau IV.7 Solubilités expérimentales et calculées par UNIFAC et GC-NRTL des systèmes Nitogènes et oxygénés.	68
Tableau IV.8 Solubilités expérimentales et calculées par UNIFAC et GC-NRTL des systèmes Chlorés.	70
Tableau IV.9 Solubilités expérimentales et calculées de la solubilité du Naphtalène dans le propanone.	74
Tableau IV.10 Solubilités expérimentales et calculées du Naphtalène dans l'acide acétique.	74
Tableau IV.11 Solubilités expérimentales et calculées de la solubilité du Naphtalène dans le tetrahydrofurane.	75
Tableau IV.12 Solubilités expérimentales et calculées de la solubilité du Naphtalène dans l' aniline.	75
Tableau IV.13 Solubilités expérimentales et calculées du Naphtalène dans le dichlorobenzène.	76
Tableau IV.14 Solubilités expérimentales et calculées de Phénanthrène dans le dichlorobenzène.	76
Tableau IV.15 Solubilités expérimentales et calculées de l'acide benzoïque dans l'acide acétique.	77

Tableau IV.16 Solubilités expérimentales et calculées de l'acide Salicylique dans l'acide acétique.	77
Tableau IV.17 Solubilités expérimentales et calculées de l'acide salicylique dans le propanone.	78
Tableau IV.18 Solubilités expérimentales et calculées du Paracétamol dans l'eau.	78
Tableau IV.19 Solubilités expérimentales et calculées l'acide acétique dans le benzène.	79
Tableau IV.20 Solubilités expérimentales et calculées du Phénol dans le benzène.	79
Tableau IV.21 Solubilités expérimentales et calculées de Naphtalène dans le phénol.	80
Tableau IV.22 Solubilités expérimentales et calculées de l'acénaphène dans le dichlorobenzène.	80
Tableau IV.23 Solubilités expérimentales et calculées du diaminopropane dans l'acétontrile.	81
Tableau IV.24 Solubilités expérimentales et calculées de l'hexylamine dans l'acétontrile.	82

LISTE DES FIGURES

	<i>Page</i>
Figure I.1	Cycle thermodynamique. 5
Figure I.2	Schéma de principe du concept de composition locale. 9
Figure I.3	Schéma de principe du concept de composition locale et théorie des deux fluides, Cellule élémentaire d'un mélange à « n » constituants. 12
Figure I.4	Principe de décomposition de groupes. 16
Figure II.1	Solubilité du Naproxène dans l'octanol (a), cyclohexane (b) et chloroforme (c). 28
Figure II.2	Solubilité du Naproxène dans les différents solvants. 29
Figure II.3	Groupements fonctionnels du Naproxène. 30
Figure II.4	Solubilité du Naproxène dans l'octanol (a), cyclohexane (b) et chloroforme (c). 31
Figure II.5	Structure moléculaire de Triméthoprim. 32
Figure II.6	Solubilité du Triméthoprim dans (a) méthanol , (b) éthanol , (c) 1-propanol , (d) 2-propanol , (e) 1-butanol , (f) 2-butanol. 34
Figure III.1	Réseau associé au mélange pour la théorie de Flory et Huggins. 39
Figure III.2	La procédure de traitement des données pour estimer les paramètres. 44
Figure III.3	Organigramme de la méthode de Simplexe Nelder-Mead. 46
Figure III.4	Organigramme de prédiction de la solubilité par GC-NRTL. 49
Figure IV.1	La matrice des paramètres d'interaction de groupes du modèle GC-NRTL. 56
Figure IV.2a	Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par GC-NRTL des systèmes Hydrocarbonés. 60
Figure IV.2b	Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par UNIFAC des systèmes Hydrocarbonés. 60
Figure IV. 3a	Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentales et calculées par GC-NRTL des systèmes Hydrocarbonés. 60
Figure IV. 3b	Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentales et calculées par UNIFAC des systèmes Hydrocarbonés. 60
Figure IV.4a	Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par GC-NRTL des systèmes Oxygénés. 65
Figure IV.4b	Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par UNIFAC des systèmes Oxygénés. 65

Figure IV.5a	Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentales et calculées par GC-NRTL des systèmes Oxygénés.	65
Figure IV.5b	Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentales et calculées par UNIFAC des systèmes Oxygénés.	65
Figure IV.6a	Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par GC-NRTL des systèmes Nitrogénés.	67
Figure IV.6b	Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par UNIFAC des systèmes Nitrogénés.	67
Figure IV.7a	Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentales et calculées par GC-NRTL des systèmes Nitrogénés.	67
Figure IV.7b	Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentales et calculées par UNIFAC des systèmes Nitrogénés.	67
Figure IV.8a	Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par GC-NRTL des systèmes Nitrogénés et Oxygénés.	69
Figure IV.8b	Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par UNIFAC des systèmes Nitrogénés et Oxygénés.	69
Figure IV.9a	Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentales et calculées par GC-NRTL des systèmes Nitrogénés et Oxygénés.	69
Figure IV.9b	Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentales et calculées par UNIFAC des systèmes Nitrogénés et Oxygénés.	69
Figure IV.10a	Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par GC-NRTL des systèmes Chlorés.	72
Figure IV.10b	Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par UNIFAC des systèmes Chlorés.	72
Figure IV.11a	Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentales et calculées par GC-NRTL des systèmes Chlorés.	72
Figure IV.11b	Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentales et calculées par UNIFAC des systèmes Chlorés.	72
Figure IV.12	Ecarts relatifs des solubilités calculées par GC-NRTL et UNIFAC pour tous les types des systèmes.	73
Figure IV.13	Ecarts absolus des coefficients d'activités calculées par GC-NRTL et UNIFAC pour tous les types des systèmes.	73
Figure IV.14	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Naphtalène-propanone</i> .	83
Figure IV.15	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Naphtalène-acide acétique</i> .	83

Figure IV.16	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Naphtalène-tetrahydrofurane.</i>	84
Figure IV.17	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Naphtalène – aniline.</i>	84
Figure IV.18	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Naphtalène – dichlorobenzène.</i>	84
Figure IV.19	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Phenanthrène-dichlorobenzène .</i>	84
Figure IV.20	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Acide benzoïque-acide acétique.</i>	85
Figure IV.21	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Acide salicylique-acide acétique.</i>	85
Figure IV.22	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Acide salicylique-propanone.</i>	85
Figure IV.23	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Paracétamol-Eau.</i>	85
Figure IV.24	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Acide acétique-Benzène.</i>	86
Figure IV.25	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Phénol – Benzène.</i>	86
Figure IV.26	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Naphtalène – Phénol.</i>	86
Figure IV.27	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Acénaphène – dichlorobenzène.</i>	86
Figure IV.28	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>1,3 Diaminopropane – Acétonitrile.</i>	87
Figure IV.29	Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système <i>Hexylamine – Acétonitrile.</i>	87

NOMENCLATURE

- **Lettres grecques**

Signe	Indication
μ_i	le potentiel chimiques de constituant i .
γ_i	coefficient d'activité du soluté (i) dans le mélange.
v_i	volume à l'état pur du constituant i .
v_j	volume à l'état pur du constituant j .
λ_{ij}	L'énergie d'interaction dans l'équation de Wilson.
Λ_{ij}	Paramètre d'interaction entre les molécules i et j dans l'équation de Wilson.
τ_{ji}	Paramètre d'interaction entre les molécules j et i dans l'équation <i>NRTL</i> .
α_{ji}	constante caractérise la répartition non aléatoire des molécules j autour de la molécule central i .
Θ_i	fraction de surface de constituant i .
Φ_i	fraction de volume de constituant i .
$\nu_k^{(i)}$	nombre de groupes de type (k) dans la molécule (i).
Γ_k	coefficient d'activité du groupe (k) dans le mélange.
$\Gamma_k^{(i)}$	coefficient d'activité du groupe (k) dans la solution obtenue de la molécule (i) pur.
Ψ_{mn}	coefficient d'interaction pour une paire de groupements m et n .

- **Lettres latines**

Signe	Indication
x_i	composition (fractions molaires) de constituants i .
$f_{\text{soluté}}^{\text{liquide}}$	fugacité du <i>soluté</i> en phase <i>liquide</i> .
$f_{\text{soluté}}^{\text{solide}}$	fugacité du <i>soluté</i> en phase <i>solide</i> .
G	enthalpie libre molaire.
ΔH	enthalpie.
ΔS	entropie.
$C_{p,s}$	capacité calorifique du solide.
$C_{p,L}$	capacité calorifique du liquide.
$C_{p,m}$	capacité calorifique du mélange.
T_m	température de fusion.
ΔH_m	enthalpie de fusion.
R	constante des gaz parfaits.
T	température.
P	pression.
$g^{\text{réelle}}$	enthalpie libre molaire à l'état réel.
$g^{\text{idéal}}$	enthalpie libre molaire à l'état idéal.
$g^{\text{excès}}$	enthalpie libre molaire en excès.
A, B	paramètres d'interaction binaire de <i>Van Laar</i> .
A', B'	paramètres d'interaction binaire de <i>Margules</i> .
x_{ji}	fraction molaire locale des molécules j autour de la molécule centrale i .
x_i	fraction molaire du constituant i dans le mélange.

r_i	Paramètre de volume de la molécule i .
q_i	Paramètre de surface de la molécule i .
z	Nombre de coordination, il est considéré constant et égale à 10.
X_k	fraction du groupe k dans le mélange.
m_{kn}, n_{kn}	paramètres interactifs entre groupements k et n dans le modèle ASOG.
R_k	Paramètre de volume du groupe k .
Q_k	Paramètre de surface du groupe k .
V_k	volume de groupe de <i>Van der waals</i> .
A_k	surface de groupe de <i>Van der waals</i> .
a_{mn}	paramètres interactifs entre groupements m et n .
ΔS	la variation d'entropie lors d'un mélange.
N_1	molécule de monomère.
N_2	molécule de polymère.
P	nombre de monomère contenant dans monomère.
v_1^*	volume du site d'un monomère.
v_2^*	volume du site d'un polymère.
S^E	l'entropie molaire d'excès.
g_{comb}^E	l'enthalpie libre molaire d'excès.
g_{lk}	les énergies d'interaction entre les groupes l et k en [J/mol].
a_{lk}	les paramètres d'interaction entre les groupes l et k en [K].

- **Les indices**

Signe	Indication
<i>ng</i>	nombre de groupes.
<i>nc</i>	nombre de constituants.
<i>cal</i>	calculé
<i>exp</i>	expérimentale
<i>i</i>	constituant
<i>k,l,m,n</i>	groupes
<i>s</i>	solide
<i>l</i>	liquide
<i>m</i>	mélange

- **Les exposants**

Signe	Indication
<i>C</i>	combinatoire
<i>R</i>	résiduel
<i>ex</i>	Excès
<i>FH</i>	Flory
<i>id</i>	idéal

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La mesure expérimentale d'une donnée d'équilibre de phases thermodynamiques n'est pas toujours facile à réaliser et peut être assez coûteuse d'où la nécessité de développer des modèles thermodynamiques assez fiables et mathématiquement faciles à utiliser pour le calcul de ces données fondamentales à la conception des procédés industriels.

Une grande variété de modèles thermodynamiques sont rapportés dans la littérature. Cependant de par le grand nombre de systèmes chimiques assez différents l'un de l'autre a surtout encouragé le développement de modèles basés sur le concept de contribution de groupes qui, bien qu'approximatifs, permettent de prédire les données d'équilibre de phases avec une précision assez acceptable pour un grand nombre de systèmes où elles sont totalement indisponibles.

En effet le concept de contribution de groupes repose sur l'idée qu'une propriété donnée d'une molécule peut être obtenue de façon additive de celles des groupements fonctionnels qui la composent. En particulier, on suppose que les interactions entre deux molécules proviennent des interactions binaires entre les différents groupes qui les composent. L'avantage d'un tel concept repose sur le fait qu'avec un nombre de groupes assez restreint, de l'ordre d'une centaine, les propriétés de milliards de molécules peuvent être calculées, nécessitant seulement la connaissance de la contribution de chaque groupe.

Ce concept de groupe a été particulièrement introduit pour le calcul du paramètre clé pour un équilibre de phases et qui est le coefficient d'activité. En effet en 1975, Fredenslund et coll partant du modèle moléculaire UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical Activity Coefficient*) [1] ont réussi à introduire ce concept pour aboutir au modèle UNIFAC (*Universal Functional Activity Coefficient*) [2].

Par conséquent dans le présent travail, l'approche qui a permis le développement du modèle UNIFAC à partir de l'UNIQUAC, a été carrément utilisée pour aboutir à un modèle basé sur le concept de contribution de groupes partant du modèle NRTL original (*Non Random Two Liquids*) [3] qui est plutôt de nature moléculaire. La particularité du modèle obtenu et dénommé GC-NRTL modifié (*Groupe Contribution NRTL*) est surtout la prise en compte du terme entropique qui est lié directement aux paramètres géométriques des groupes et ce en plus du terme énergétique dû aux interactions entre les différents groupes présents. Ceci différencie GC-NRTL modifié de GC-NRTL précédemment proposé au même

laboratoire et qui est simplement basé sur une additivité fondamentale des contributions des différents groupes, ne distinguant pas de contributions entropique et énergétique [4].

Le modèle proposé a été testé sur une grande variété de systèmes solide-liquide judicieusement choisis pour impliquer différents groupes de manière séquentielle en série démarrant par des systèmes hydrocarbonés « **HC** », suivi par ceux oxygénés « **HCO** » et enfin ceux azotés et chlorés « **HCON** et **HCON-Cl** ».

Par conséquent le manuscrit sanctionnant ce travail est divisé en quatre chapitres qui sont comme suit :

1. Après cette introduction générale, le premier chapitre aborde la représentation thermodynamique des équilibres Liquide-Solide, ainsi que les différents modèles de coefficient d'activité les plus fréquemment utilisés. Une description assez détaillée des méthodes basées sur le concept de contribution de groupes est aussi donnée de par son importance pour ce travail.
2. Le deuxième chapitre présente une étude préliminaire pour mettre en évidence les capacités d'un modèle basé sur le concept de composition locale comme NRTL à prédire des équilibres liquide-solide, par comparaison avec les valeurs issues de mesures expérimentales et aussi avec les résultats obtenus par le biais d'autres modèles comme UNIFAC, considérant neuf différents systèmes solide-liquide. Aussi dans ce chapitre, les principales motivations qui ont poussé à développer une nouvelle approche basée sur le concept de contribution de groupes pour prédire les équilibres solide-liquide sont décrites et discutées.
3. Le troisième chapitre a trait à la description du modèle développé durant cette thèse, le modèle GC-NRTL (Group Contribution Non Random Two Liquids) modifié, insistant sur les aspects théoriques de cette méthode de contribution de groupes, l'équation mathématique du modèle ainsi que, la mise en œuvre pratique du modèle.
4. Le quatrième chapitre présente les différents résultats obtenus par le biais du nouveau modèle proposé GC-NRTL modifié, concernant tous les systèmes traités, ainsi que leur discussion. Pour estimer la fiabilité des différents paramètres d'interaction obtenus pour les différents groupes considérés, leur utilisation a été étendue à de nouveaux systèmes.

Finalement une conclusion générale récapitule tous les résultats auxquels cette étude a abouti tout en précisant certaines perspectives.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1].H. Renon, J.M.Prausnitz, *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*, *AIChE J.* 14 (1968) 135-144
- [2].D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems*, *AIChE J.* 21 (1975) 116-128
- [3].Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M., *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures*, *AIChE J.*, 21 (1975) 1086-1099
- [4].N. Bouneb, A-H. Meniai, W.Louaer. *introduction of the group contribution concept into the NRTL model*. *Energy Procedia.* 18 (2012) 1182-1188

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE ET ASPECTS THEORIQUES

Chapitre I

Revue bibliographique et aspects théoriques

Dans ce chapitre, la représentation thermodynamique des équilibres liquide-solide ainsi que les différents modèles de coefficient d'activité basés sur le concept de contribution de groupes sont décrits de par leur importance pour le présent travail.

Introduction

Les équilibres liquide-solide ont un grand intérêt technique dans la séparation et la purification des matières organiques par cristallisation dans les opérations à l'échelle industrielle, qui sont en augmentation rapide en raison de la faible consommation d'énergie de ce processus et la possibilité d'obtenir des produits avec une plus grande pureté que celle pouvant être atteinte par d'autres opérations de séparation conventionnelles.

La connaissance de données sur les équilibres liquide-solide est essentielle pour la conception et le développement des procédés de séparation tel que la cristallisation.

La thermodynamique permet, moyennant certaines hypothèses raisonnables pour les systèmes étudiés, de représenter selon un formalisme simple les équilibres mettant en jeu des phases solide et liquide.

I.1 Equation d'équilibre

Aux pressions et températures considérées, le critère d'équilibre thermodynamique d'un système multiphasique est exprimé par l'égalité des potentiels chimiques de tous les constituants dans les différentes phases en présence, ou par l'égalité des fugacités [1].

$$\mu_i^\alpha(T, P, x_i^\alpha) = \mu_i^\beta(T, P, x_i^\beta) \quad (\text{I.1})$$

Où

$\mu_i^\alpha, \mu_i^\beta$: Potentiels chimiques du constituant i dans les phases α et β .

x_i^α, x_i^β : Fractions molaires du constituant i dans les phases α et β .

La phase solide sera considérée comme le soluté pur à l'état cristallisé. La condition d'équilibre se réduit donc à la seule égalité des potentiels chimiques du soluté dans la phase solide et dans la phase liquide [2]. L'unique condition d'équilibre devient donc :

$$\mu_{\text{soluté}}^{\text{liquide}}(T, P, x_{\text{soluté}}^{\text{liquide}}) = \mu_{\text{soluté}}^{\text{solide}}(T, P) \quad (\text{I.2})$$

Ou encore, exprimée en termes de fugacités :

$$f_{\text{soluté}}^{\text{liquide}}(T, P, x_{\text{soluté}}^{\text{liquide}}) = f_{\text{soluté}}^{\text{solide}}(T, P) \quad (\text{I.3})$$

La fugacité du soluté dans le liquide peut être exprimée par [3] :

$$f_{\text{soluté}}^{\text{liquide}}(T, P, x_{\text{soluté}}^{\text{liquide}}) = x_{\text{soluté}} \gamma_{\text{soluté}} f_{\text{soluté}}^0 \quad (\text{I.4})$$

Où

$\gamma_{\text{soluté}}$: Coefficient d'activité du soluté dans la solution saturée en équilibre avec le solide.

$f_{\text{soluté}}^0$: Fugacité du soluté à l'état liquide pur surfondu

Ces fugacités ne dépendent que du soluté pur. Elles sont indépendantes de la nature du solvant. L'importance du solvant apparaît dans le terme $\gamma_{\text{soluté}}$. Le rapport entre les deux fugacités peut être relié directement à l'écart d'énergie libre molaire du soluté dans les phases liquide et solide [3] :

$$\Delta G_{s \rightarrow l} = RT \ln \frac{f_{\text{soluté}}^0}{f_{\text{soluté}}(\text{solide pur})} = RT \ln \frac{1}{x_{\text{soluté}} \gamma_{\text{soluté}}} \quad (\text{I.5})$$

Ce rapport peut être exprimé également au moyen des propriétés du corps pur en définissant un cycle thermodynamique (Prausnitz et coll 1986) :

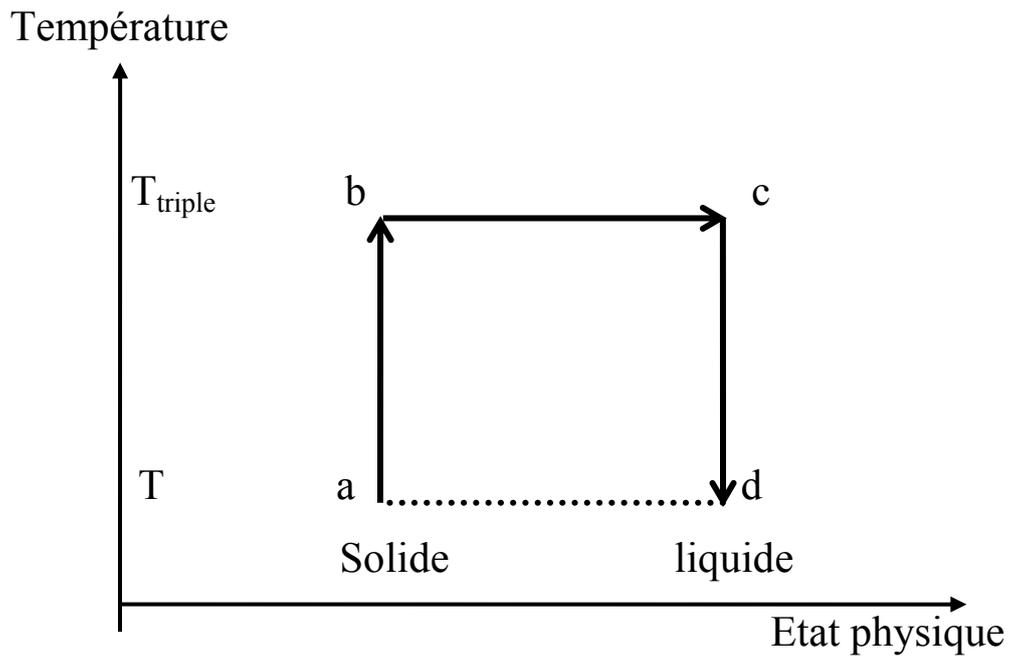


Figure I.1 : Cycle thermodynamique

En suivant le cycle représenté sur la figure ci-dessus :

$$\Delta G_{s \rightarrow l} = \Delta G_{a \rightarrow d} \quad (I.6)$$

L'énergie libre (G) s'exprime en fonction de l'enthalpie (H) et l'entropie (S) comme suit :

$$\Delta G_{a \rightarrow d} = \Delta H_{a \rightarrow d} - T \Delta S_{a \rightarrow d} \quad (I.7)$$

En exploitant le fait que l'enthalpie et l'entropie sont des fonctions d'état, elles peuvent être calculées comme suit :

$$\Delta H_{a \rightarrow d} = \Delta H_{a \rightarrow b} + \Delta H_{b \rightarrow c} + \Delta H_{c \rightarrow d}$$

$$\Delta S_{a \rightarrow d} = \Delta S_{a \rightarrow b} + \Delta S_{b \rightarrow c} + \Delta S_{c \rightarrow d}$$

Sachant que:

$$\Delta H_{a \rightarrow b} = \int_T^{T_t} C_{p,S} dT \quad (I.8)$$

$$\Delta H_{b \rightarrow c} = \Delta H_m(T_t) \quad (I.9)$$

$$\Delta H_{c \rightarrow d} = \int_T^{T_t} C_{p,L} dT \quad (I.10)$$

$$\Delta H_{a \rightarrow d} = \Delta H_m(T_t) + \int_T^{T_t} \Delta C_{p,m} dT \quad (I.11)$$

$$\Delta S_{a \rightarrow b} = \int_T^{T_t} \frac{C_{p,S}}{T} dT \quad (I.12)$$

$$\Delta S_{b \rightarrow c} = \frac{\Delta H_m(T_t)}{T_t} \quad (I.13)$$

$$\Delta S_{c \rightarrow d} = \int_T^{T_t} \frac{C_{p,L}}{T} dT \quad (I.14)$$

$$\Delta S_{a \rightarrow d} = \frac{\Delta H_m(T_t)}{T_t} + \int_T^{T_t} \frac{\Delta C_{p,m}}{T} dT \quad (I.15)$$

Où

$$\Delta C_{p,m} = C_{p,S} - C_{p,L}$$

En considérant les capacités calorifiques solide et liquide du soluté indépendantes de la température, on obtient la relation suivante :

$$\Delta G_{s \rightarrow l} = \Delta H_m \left(1 - \frac{T}{T_t}\right) - \Delta C_P(T_t) \left(\frac{T_t}{T} - 1\right) + \Delta C_P(T_t) \ln \left(\frac{T_t}{T}\right) \quad (I.16)$$

En combinant la relation d'équilibre (I.4) dans la relation (I.16), on obtient :

$$\ln \left(\frac{f^L}{f^S}\right) = \frac{\Delta H_m}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1\right) - \frac{\Delta C_P(T_t)}{R} \left(\frac{T_t}{T} - 1\right) + \frac{\Delta C_P(T_t)}{R} \ln \left(\frac{T_t}{T}\right) \quad (I.17)$$

Au point triple, les propriétés ne sont pas connues, elles sont supposées égales à celles données au point de fusion normale.

La substitution de ce résultat dans l'expression de la solubilité (I.4), donne:

$$x_2 = \frac{\exp \left\{ - \left[\frac{\Delta H_m}{RT_m} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_P(T_m)}{R} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_P(T_m)}{R} \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) \right] \right\}}{\gamma_2} \quad (\text{I.18})$$

Dans de nombreux travaux, le terme lié à la variation de la capacité calorifique lors de la fusion est souvent négligé. L'expression de la solubilité devient alors [4]:

$$\ln(x_i^l \gamma_i^l) = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{I.19})$$

Comme le montre cette relation, la solubilité est connue à condition de disposer du coefficient d'activité et des propriétés du soluté pur, la température de fusion T_m et l'enthalpie de fusion ΔH_m

Différents modèles thermodynamiques existent pour le calcul de ce coefficient d'activité et sont classés en deux catégories, les modèles prédictifs et semi prédictifs.

L'enthalpie de fusion et la température de fusion sont, quant à elles, accessibles par différentes méthodes expérimentales où la calorimétrie constitue une voie privilégiée.

I.2 Modèles du coefficient d'activité

Afin de prévoir les propriétés des mélanges à partir des propriétés des constituants purs, des modèles sont élaborés en tenant compte de la non idéalité de ces mélanges par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ_i .

Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés d'un mélange réel et celles d'un mélange idéal sont appelés, quand il s'agit de propriétés extensives, « grandeurs d'excès », telle que par exemple l'énergie libre d'excès pour un système donné à température, pression et composition constantes [5,6], d'où:

$$g^{\text{réelle}}(T, P, x) = g^{\text{idéale}}(T, P, x) + g^{\text{excès}}(T, P, x) \quad (\text{I.20})$$

le coefficient d'activité, traduit lui aussi l'écart de comportement entre une solution réelle et une solution idéale. Il est relié à l'enthalpie libre d'excès [7] par la relation suivante :

$$g^{\text{excès}}(T, P, \mathbf{x}) = RT \sum_{i=1}^n x \ln \gamma_i (T, P, \mathbf{x}) \quad (\text{I.21})$$

qui s'écrit pour un mélange binaire :

$$g^{\text{excès}}(T, P, \mathbf{x}) = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (\text{I.22})$$

Cette relation montre qu'il est possible de déterminer le coefficient d'activité d'un constituant « i » en solution réelle à condition de connaître son enthalpie libre d'excès. La connaissance de cette dernière est possible grâce aux modèles thermodynamiques.

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

Selon que ces modèles nécessitent des données expérimentales ou pas, ils se divisent en deux catégories : les modèles semi-prédictifs et les modèles prédictifs.

I.2.1 Modèles semi-prédictifs

Les modèles semi-prédictifs sont des modèles nécessitant des données expérimentales. Parmi ces modèles empiriques, les équations classiques sont celles de Van Laar et Margules pour calculer l'enthalpie libre d'excès.

I.2.1.1 Modèles de Van Laar et Margules

Les modèles de Van Laar [8] et de Margules [9] permettent de décrire les systèmes binaires. Les expressions de l'enthalpie libre d'excès et celle du coefficient d'activité sont données dans le tableau (I.1).

L'équation de l'énergie molaire d'excès de Gibbs est proposée à l'aide de deux paramètres A et B fonctions de la température et obtenus à partir de la régression des données expérimentales.

Tableau I.1 : Récapitulatif des modèles Van Laar et Margules.

Modèles	Expression de g^{ex}	Expression de $\ln \gamma_2$
<u>van Laar</u>	$RT \frac{ABx_1x_2}{Ax_1 + Bx_2}$	$B \left(\frac{Ax_2}{Ax_1 + Bx_2} \right)^2$
<u>Margules</u>	$RT x_1x_2[A' + B'(x_1 - x_2)]$	$(A' - 3B')x_1^2 + 4x_2^3$

Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires, contrairement à ceux plus complexes basés sur le concept de composition locale comme les modèles de Wilson, NRTL ou encore UNIQUAC.

I.2.1.2 Modèle de Wilson

Le modèle de Wilson [10] est basé sur le concept de composition locale et intervient particulièrement lorsque les molécules sont de nature différente. En effet, lorsque les interactions entre les molécules du mélange sont différentes, il paraît évident de supposer que l'arrangement microscopique de ces dernières ne présente plus un caractère aléatoire. La fraction molaire macroscopique ne rend alors plus compte de l'état microscopique du mélange. À l'échelle microscopique, les molécules s'arrangent en cellules.

Ceci peut être illustré par l'exemple d'un mélange binaire i et j équimolaire, si les interactions $i-j$ sont plus répulsives que les interactions $i-i$ et $j-j$, alors les molécules de même nature ont tendance à s'agglomérer et à former des cellules, excluant ainsi les molécules de nature différente.

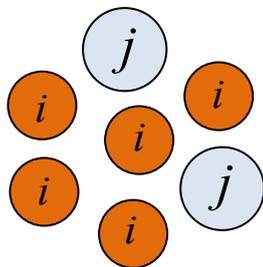
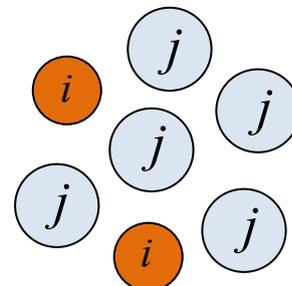
Cellule centrée sur i Cellule centrée sur j

Figure I.2 : Schéma de principe du concept de composition locale.

Comme le montre la figure (I.2), il apparaît alors une composition locale de la molécule i autour d'une molécule i notée x_{ii} , supérieure à la composition globale x_i . En revanche, la composition locale de la molécule j autour de la molécule i notée x_{ji} , est plus faible que la composition globale du composé j , x_j . La somme des compositions locales autour d'une même molécule est égale à l'unité (voir tableau ci-dessous).

Tableau I.2 Principe du concept de composition locale.

Composition autour de la molécule i	Composition autour de la molécule j
x_{ii} : fraction molaire de i autour de i	x_{jj} : fraction molaire de j autour de j
x_{ji} : fraction molaire de j autour de i	x_{ij} : fraction molaire de i autour de j
$x_{ii} + x_{ji} = 1$	$x_{jj} + x_{ij} = 1$

L'enthalpie libre d'excès pour ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{g^{ex}}{RT} = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \left[\sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} x_j \right] \quad (I.23)$$

Avec
$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad (I.23a)$$

$$\Lambda_{ii} = 1, \quad \forall i \quad (I.23b)$$

Où

v_i : Volume à l'état pur du constituant i .

λ_{ij} : Paramètre d'interaction énergétique.

L'expression du coefficient d'activité est donnée par:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \left[\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{l=1}^n x_l \Lambda_{kl}} \right] \quad (I.24)$$

Comme il peut être constaté, pour un mélange binaire le modèle de Wilson possède deux paramètres ajustables Λ_{12} et Λ_{21} pouvant être déterminés par régression des données expérimentales pour le mélange considéré.

Les paramètres ajustables doivent être positifs et leur écart par rapport à l'unité fournit une indication sur la non-idéalité de la solution. Trois états sont envisageables :

- Lorsque $\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji} = 1$, la solution est idéale.
- Si Λ_{ij} et Λ_{ji} sont plus grand que l'unité, la solution présente un écart positif par rapport à l'idéalité.
- Si Λ_{ij} et Λ_{ji} sont plus petits que l'unité, l'écart est négatif [5].

Le modèle de Wilson représente de manière très satisfaisante les équilibres de systèmes miscibles et est particulièrement utile dans la représentation de systèmes polaires ou présentant des effets d'association tels que les alcools dans les solvants non polaires. Malheureusement, il souffre d'un inconvénient majeur, puisqu'il est incapable de prédire le mélange présentant une miscibilité partielle [11,12].

I.2.1.3 Modèle NRTL

NRTL (Non-Random Two Liquid) est un modèle thermodynamique développé par *Renon et Prausnitz* en 1968 [13]. Ce modèle est basé sur le concept de composition locale de Wilson et la théorie des deux fluides proposé par *Scott 1956* [14]. Ce dernier a eu l'idée de considérer le mélange de deux constituants i et j , non comme un fluide unique mais comme un mélange de deux fluides distincts (le premier avec la molécule i au centre et le second avec la molécule j au centre). (Fig I.3).

Renon et Prausnitz ont adopté cette stratégie pour exprimer l'enthalpie libre d'excès en terme de deux fluides hypothétiques, permettant le calcul de g^{ex} par l'expression :

$$g^{ex} = x_i (g^{(i)} - g_{pure}^{(i)}) + x_j (g^{(j)} - g_{pure}^{(j)}) \quad (I.25)$$

Où $(g^{(i)} - g_{pure}^{(i)})$ Représente l'énergie de transfert d'une espèce pure au sein d'un mélange hypothétique d'énergie $g^{(i)}$.

En tenant compte de ce résultat et du concept de composition locale, le mélange peut alors être redéfini en terme de fraction molaire locale par :

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^n x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (I.26)$$

Où

x_{ji} : Fraction molaire locale de la molécule j autour de la molécule centrale i .

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

x_j : Fraction molaire du constituant j dans le mélange.

τ_{ji} : Paramètre d'interaction entre les molécules j et i

C'est dans cette expression que *Renon* a introduit le paramètre de dispersion non aléatoire α pour réduire les différences entre l'énergie d'interaction caractéristique de la molécule centrale avec les molécules de sa propre espèce g_{ii} et l'énergie d'interaction avec les molécules d'espèces différentes (Fig I.3).

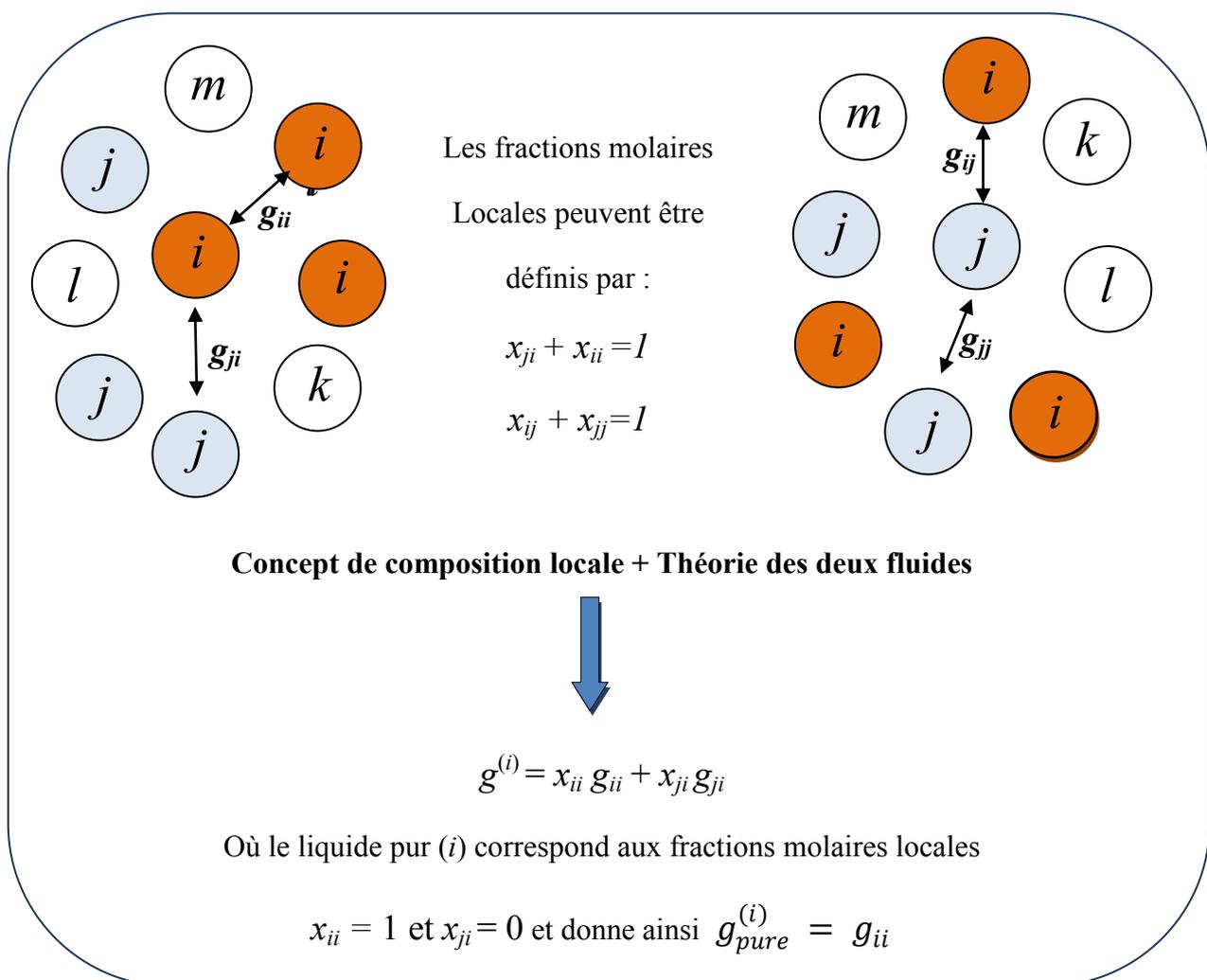


Figure I.3 : Schéma de principe du concept de composition locale et théorie des deux fluides [15].

L'enthalpie libre d'excès pour ce modèle est donnée par la relation :

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{\sum_{j=1}^n (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^n (G_{ki} x_k)} \right] \quad (I.27)$$

Où

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (I.28)$$

De l'expression de l'énergie libre d'excès, on peut déduire les coefficients d'activités dans le mélange comme suit :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n \tau_{li} G_{li} x_l}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (I.29)$$

Le modèle NRTL s'applique aussi bien aux systèmes partiellement miscibles qu'aux systèmes totalement immiscibles, contrairement au modèle de Wilson. Son principal inconvénient, c'est qu'il possède trois paramètres ajustables pour chaque paire de composés. D'un point de vue pratique, il est souhaitable de réduire au minimum le nombre de paramètres nécessaires pour décrire le plus grand nombre de systèmes possible. Afin de réduire ce nombre de trois à deux et ainsi de surmonter l'inconvénient précédemment cité, *Renon et Prausnitz* (1968) ont recommandé une valeur α de 0,2 pour les systèmes partiellement miscibles et 0,3 pour les équilibres liquide-vapeur. Pour les systèmes totalement miscibles, la régression des données expérimentales de nombreux systèmes indique que sa valeur varie de 0,2 à 0,47 (*Renon et Prausnitz*).

I.2.1.4 Modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC (*Universal Quasi-chemical Activity Coefficient*) proposé par *Abrams et Prausnitz* (1975) [16] est un autre modèle de coefficient d'activité basé sur le concept de composition locale. Le coefficient d'activité est divisé en deux parties, une partie combinatoire qui prend en compte les différences de taille et de forme entre les molécules et une partie résiduelle, due principalement aux interactions intermoléculaires.

Le terme combinatoire ne fait intervenir que des données relatives aux corps purs, le volume et l'aire de *Van der Waals* (r_i et q_i), alors que, la partie résiduelle prend en compte les interactions moléculaire par l'intermédiaire de deux paramètres d'interaction binaire τ_{ij} et τ_{ji} .

Elle s'écrit :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (I.30)$$

Avec :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_j}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j \quad (I.31)$$

Où

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - l) \quad (I.32)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \Theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \Theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (I.33)$$

Où

x_i : Fraction molaire du constituant i dans le mélange.

r_i : Paramètre de volume de la molécule i .

q_i : Paramètre de surface de la molécule i .

z : Nombre de coordination, il est considéré constant et égale à 10.

Θ_i et Φ_i sont les paramètres de surface et de volume qui sont exprimés comme suit :

$$\Theta_j = \frac{q_j x_j}{\sum_j q_j x_j} \quad (I.34)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (I.35)$$

Il faut noter que le terme résiduelle, qui représente les interactions énergétiques, fait intervenir les surfaces des molécules (ou leurs fractions de surface), ce qui exprime bien que ces interactions ont lieu par contact entre molécules. Les paramètres d'interactions binaires τ_{ji} sont ajustables, tout comme les paramètres de Wilson et de NRTL ; ils doivent donc être régressés à partir des données expérimentales. Selon *Helebaum et Gmehling*, ils sont souvent dépendants de la température à laquelle ils sont reliés par la relation suivante :

$$\tau_{ij} = \exp \left(\frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \right) \quad (\text{I.36})$$

L'équation UNIQUAC a des performances proches de celles de l'équation NRTL.

I.2.2 Modèles prédictifs

Pour estimer les coefficients d'activité dans des solutions pour lesquelles les données expérimentales sont rares, voire absentes, il est fait appel à des modèles prédictifs. Parmi ces derniers, ceux basés sur le concept de contribution de groupe, utilisent l'hypothèse que les propriétés thermodynamiques d'une molécule se déduisent de façon additive de celles des groupements fonctionnels qui la composent. L'avantage de ce concept est évident, puisqu'il suffit en principe de connaître les interactions entre groupes fonctionnels (relativement peu nombreux) pour être capable de prédire les interactions entre n'importe quelles molécules. Les deux principales méthodes basées sur ce concept sont ASOG [17] (*Analytical Solution Of Groups*) et UNIFAC [18] (*Universal Functional –group Activity Coefficient*), ont une base commune puisqu'elles s'appuient toutes les deux sur les hypothèses énoncées en 1962 par Wilson et Deal.

Ces hypothèses postulent que l'énergie molaire d'excès de Gibbs partielle d'un constituant i dans un mélange est égale à la somme de deux contributions : une contribution dite combinatoire correspondant aux différences de taille et de forme des constituants du mélange et une contribution résiduelle correspondant aux interactions entre groupes.

Un grand nombre de méthodes avaient été développées dans ce sens au cours des décennies précédentes (COSMO [19], NRTL-SAC[20 et 21]).

I.2.2.1 Principe et concept de contribution de groupes

Le concept de contribution de groupes repose sur le fait qu'il existe une infinité de molécules qui peuvent être construites, d'un point de vue structure moléculaire, par assemblage d'un nombre restreint de groupes élémentaires.

Le terme de "méthodes de contribution de groupes" rassemble l'ensemble des méthodes prédictives permettant d'évaluer une propriété quelconque en sommant des contributions relatives à des fragments de molécules.

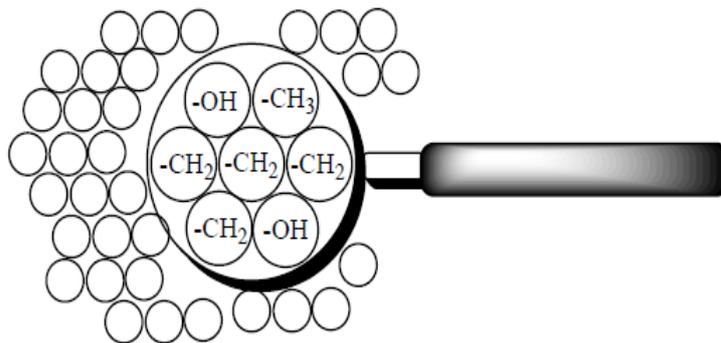


Figure I.4 : Principe de décomposition de groupes

Le concept de contribution de groupes a démarré initialement pour la prédiction de certaines propriétés des corps purs tels que la pression critique, la température critique ou encore le volume molaire critique [22].

Il existe un grand nombre de méthodes de contribution de groupes permettant l'estimation des propriétés des corps purs, nous avons principalement les méthodes développées par *Joback et coll.* [23 et 24], *Constantinou et Gani* [25], *Basařová et Svoboda* [26], *Tu et coll.* [27 et 28], *Wilson et Jasperson* [29 et 30], *Marrero et Pardillo* [31] et encore *Dalmazzone et coll.* [32].

Il existe un très grand nombre de corps purs intervenant dans les industries chimique et pétrochimique, le nombre de mélange possible est évidemment encore plus élevé, d'où l'idée d'appliquer le raisonnement de contribution de groupes décrit pour les corps purs aux mélanges.

L'extension du domaine d'application de ce concept aux mélanges a été suggérée par *Langmuir* [33] qui a proposé d'utiliser le principe d'additivité de ces contributions afin d'estimer des propriétés de mélanges. Quelques méthodes ont été développées afin d'évaluer des enthalpies de mélanges et des coefficients d'activité.

Deux principales méthodes d'estimation des coefficients d'activité sont présentées dans ce qui suit : la méthode *ASOG* et la méthode *UNIFAC*.

I.2.2.2 Modèle ASOG

Dans le modèle ASOG (Analytical Solution Of Groups) [17 et 34], la contribution combinatoire s'exprime selon la théorie de Flory Huggins [35] tandis que, dans le terme résiduel, les coefficients d'activités des groupes sont calculés par l'équation de Wilson.

Le coefficient d'activité dans le modèle ASOG est donné par l'équation globale suivante :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{I.37})$$

a- Terme combinatoire

La contribution combinatoire d'ASOG s'exprime selon la théorie de *Flory Huggins* [36]:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{v_i}{\sum_{j=1}^n v_j x_j} + 1 - \frac{v_i}{\sum_{j=1}^n v_j x_j} \quad (\text{I.38})$$

γ_i^C : Coefficient d'activité combinatoire du constituant (i) dans le mélange

x_j : Fraction molaire du constituant j dans le mélange.

v_i : Nombre d'atomes, autres que l'atome H, dans la molécule i

b- Terme résiduel

Il est supposé que la contribution des interactions de groupes, la partie résiduelle, est la somme des différentes contributions de chaque groupe présent dans la solution moins la somme des différentes contributions dans l'environnement du composé pur.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^{ng} v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (\text{I.39})$$

γ_i^R : Coefficient d'activité résiduel du constituant (i) dans le mélange

$v_k^{(i)}$: Nombre de groupes de type (k) dans la molécule (i)

Γ_k : Coefficient d'activité résiduel du groupe (k) dans le mélange

$\Gamma_k^{(i)}$: Coefficient d'activité résiduel du groupe (k) dans la molécule (i) pur.

$$\ln \Gamma_k = - \ln \left(\sum_l^{ng} X_l a_{lk} \right) + 1 - \sum_l^{ng} \frac{X_l a_{lk}}{\sum_m^{ng} X_m a_{lm}} \quad (I.40)$$

$$X_k = \frac{\sum_i^{nc} v_k^{(i)} \cdot x_i}{\sum_m^{ng} \sum_j^{nc} x_j v_m^{(j)}} \quad (I.41)$$

Où

X_k : Fraction molaire du groupe k dans le mélange.

x_i : Fraction molaire du composé (i) dans le mélange

$v_k^{(i)}$: Nombre de groupes (k) dans le constituant (i)

Le coefficient d'interaction (a_{km}) pour une paire de groupements (k, m) est donné par la relation suivante [37]:

$$\ln(a_{kn}) = m_{km} + \frac{n_{km}}{T} \quad (I.42)$$

m_{km} et n_{km} sont les paramètres interactifs entre groupements (indépendants du température).

Un nombre important de ces paramètres a été déterminé par Derr et Deal [35], ainsi que par Kojima et Tochigi [37] et Tochigi et al [38].

I.2.2.3 Modèle UNIFAC

La méthode *UNIFAC* (*UNiversal Functional – group Activity Coefficient*) est due à *Fredenslund et coll* (1975) [18]. Il reprend les bases du modèle UNQUAC en termes d'interaction entre groupements fonctionnels constituant les molécules mères.

Comme UNQUAC, le coefficient d'activité est exprimé par une somme d'une contribution combinatoire et d'une autre contribution résiduelle. Dans ce modèle, le terme combinatoire est due à la différence de taille et de forme entre les groupements du mélange [39 et 40] et le terme résiduel est lié aux différentes interactions entre ces groupements.

Le coefficient d'activité dans le modèle *UNIFAC* est donné par l'équation globale suivante :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{I.43})$$

a- Contribution combinatoire

La contribution combinatoire d'UNIFAC s'exprime de la même façon que dans *UNIQUAC* :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_j}{\Phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j \quad (\text{I.44})$$

Avec
$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{I.45})$$

Où

x_i : Fraction molaire du constituant i dans le mélange.

r_i : Paramètre de volume de la molécule i .

q_i : Paramètre de surface de la molécule i .

z : Nombre de coordination, il est considéré constant et égale à 10.

Θ_j et ϕ_i sont les paramètres de surface et de volume qui sont exprimés comme suit :

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{I.46})$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{I.47})$$

Les paramètres du constituant pur r_i et q_i sont calculés comme somme des paramètres de volume et de surface de groupe R_k et Q_k .

$$r_i = \sum_k^{ng} v_k^{(i)} R_k \quad (\text{I.48})$$

$$q_i = \sum_k^{ng} v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{I.49})$$

où $v_k^{(i)}$ est le nombre de groupes de type (k) dans la molécule (i), R_k et Q_k sont obtenus à partir des volumes et surface de Van der Waals (V_k et A_k). ils sont donnés par Bondi (1968) [41].

$$R_k = \frac{V_k}{15,17} \quad (I.50)$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2,5 \cdot 10^9} \quad (I.51)$$

b- Contribution résiduelle

Il est supposé que la contribution des interactions de groupes, la partie résiduelle, est la somme des différentes contributions de chaque groupe de corps dissous dans la solution moins la somme des différentes contributions dans l'environnement du composé pur.

$$\ln \gamma_i = \sum_k^{ng} v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (I.52)$$

Avec :

γ_i : Coefficient d'activité du constituant (i) dans le mélange

$v_k^{(i)}$: Nombre de groupes de type (k) dans la molécule (i)

Γ_k : Coefficient d'activité du groupe (k) dans le mélange

$\Gamma_k^{(i)}$: Coefficient d'activité du groupe (k) dans la solution obtenue de la molécule (i) pur.

Ce terme est nécessaire pour assurer que le coefficient d'activité d'une espèce pure soit bien égal à 1.

La contribution résiduelle est inspirée de l'équation de base du modèle UNIQUAC, les paramètres relatifs aux groupements dans UNIFAC se substituent à ceux des molécules dans UNIQUAC. Le terme résiduel pour un groupement dans UNIFAC devient donc :

$$\ln \Gamma_k = Q_K \left[1 - \ln \left(\sum_m^{ng} \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m^{ng} \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n^{ng} \Theta_m \Psi_{nm}} \right] \quad (I.53)$$

Avec :

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n^{ng} Q_n X_n} \quad (\text{I.53a})$$

et

$$X_k = \frac{\sum_i^{nc} v_k^{(i)} \cdot x_i}{\sum_m^{ng} \sum_j^{nc} v_m^{(j)} \cdot x_j} \quad (\text{I.53b})$$

Où X_k est la fraction du groupe k dans le mélange et Θ_m la fraction de surface de groupe m .

Le coefficient d'interaction pour une paire de groupements (Ψ_{km}) est donné par la relation suivante:

$$\Psi_{km} = \exp \left[- \left(\frac{U_{km} - U_{mm}}{RT} \right) \right] = \exp \left(- \frac{a_{km}}{T} \right) \quad (\text{I.53c})$$

Les paramètres d'interaction entre groupements a_{km} sont ceux qui ont été publiés dans la table des données UNIFAC [42].

Ces paramètres sont déterminés par identification, en ajustant le modèle à des données expérimentales relatives à des systèmes binaires. Le plus souvent se sont des données d'équilibres liquide – vapeur qui sont utilisées pour leur détermination.

De nombreuses études ont été réalisées depuis l'élaboration du modèle *UNIFAC* [39] pour étendre la matrice des paramètres d'interaction entre groupes : *Skjold-Jorgensen et coll.* (1979) [40], *Gmehling et coll.* (1982) [43], *Macedo et coll.* (1983) [44], *Tiegs et coll.* (1987) [45] et *Hansen et coll.* (1991) [46].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Hahnenkamp, J. Gmehling, *Inter Journal of pharmaceuticals*, 73, (2010), 388-395
- [2]. S.I. Sandler, *Chemical and Biochemical Engineering Thermodynamics*, 4th ed, Jhon wiley & Sons, Inc, New York, 2006.
- [3]. Hsien-Hsin Tung, J. Tabora, N. Variankaval, D. Bakken, Chau-Chyun Chen, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97, (2008), 1813-1820.
- [4]. Baptiste B, Sebastien T, Béatrice B, *An evaluation of thermodynamic models for the prediction of drug-like molecule solubility in organic solvents*, *Fluid Phase Equilib*, 309 (2011), 36-52
- [5]. E.J.Heneley, J.D.Seader, *Equilibrium-stage separation operation in chemical engineering*, 1981, John Wiley and sons, Inc, 140-227
- [6]. J.Vidal, *Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, 1997, édition Technip, Paris.
- [7]. R.C.Reid, J.M.Prausnitz, B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*, Mac Graw Hill Book CO, Fourth Edition. New York (1987).
- [8]. Van Laar, J. J. Z, *Phys Chem*, 83, (1913), 599-608
- [9]. M. S. Margules, *On the composition of saturated vapors of mixtures*, *Wissenschaften in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse Abteilung II*, 104, (1895), 1234-1239
- [10]. G. M. Wilson, *Vapour-liquid equilibrium: a new expression for the excess free energy of mixing*, *J.Am. Chem.Soc.* 86 (1964) 127-130
- [11]. Scatchard, G, and G.M.Wilson, *J. Amer. Chem*, 86 (1964) 133.
- [12]. G. M. Wilson, *Vapour-Liquid Equilibrium XI: Anew expression for the excess free energy of mixing*, *J. Am. Chem. Soc*, 86(1964) 127-130.
- [13]. H. Renon, J.M.Prausnitz, *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*, *AIChE J.* 14 (1968) 135-144.
- [14]. Scott.R.L.J., *Chem Phys*, 25 (1956), 193.
- [15]. H. Renon, *Calcul sur ordinateur des équilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide*, 1971, Edition Technip, Paris, 7-15.
- [16]. D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems*, *AIChE J.* 21 (1975) 116-128

- [17]. DEAL, Ch. JR, E.L.Derr, *Group contribution in mixtures. Ind. Eng. Chem*, 60 (1968) 28-38
- [18]. Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M., 1975, *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures*, *AIChE J.*, 21, 1086-1099
- [19]. KLAMT, A. (1995). *Conductor-like screening model for real solvents - a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena*, *Journal of Physical Chemistry*, 99:2224–2235.
- [20]. CHEN, C.-C. et CRAFTS, P. A. (2006). *Correlation and prediction of drug molecule solubility in mixed solvent systems with the nonrandom two-liquid segment activity coefficient (nrtl-sac) model*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(13):4816–4824.
- [21]. CHEN, C.-C. et SONG, Y. (2004). *Solubility modeling with a nonrandom two-liquid segment activity coefficient model*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(26): 8354 – 8362.
- [22]. Parks G.S. et Huffmann H.M. *Free Energies of some Organic Compounds*, American Chemical Society, monograph n°60, 1932, *The Chemical Catalog Co. Inc.*, New York.
- [23]. Joback K.G. *A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques*, S.M. Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1984.
- [24]. Joback K.G. et Reid R.C. *Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions*, *Chem. Eng. Comm.* 1987, 57, 233.
- [25]. Constantinou L. et Gani R. *New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds*, *AIChE J.* 1994, 40(10), 1697.
- [26]. Basařová P., Svoboda V. *Prediction of the Enthalpy of Vaporization by the Group Contribution Method*, *Fluid Phase Equilib.* 1995, 105(1), 27.
- [27]. Tu Ch.-Hs. *Group-Contribution Estimation of Critical Temperature with only Chemical Structure*, *Chem. Eng. Sci.* 1995, 50(22), 3515.
- [28]. Tu Ch.-Hs., Liu Ch.-P. *Group-Contribution Estimation of the Enthalpy of Vaporization of Organic Compounds*, *Fluid Phase Equilib.* 1996, 121, 45.

- [29]. Wilson G.M. et Jasperson L.V. *Critical Constants T_c , P_c . Estimation Based on Zero, First, Second-Order Methods*, AIChE Meeting, New Orleans, LA, 1996.
- [30]. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth edition, 2000, McGraw-Hill, New York.
- [31]. Marrero-Marejón J. et Pardillo-Fontdevila E. *Estimation of Pure Compound Properties using Group-Interaction Contributions*, AIChE J. 1999, 45(3), 615.
- [32]. Dalmazzone D., Salmon A., Guella S. *A Second Order Group Contribution Method for the Prediction of Critical Temperatures and Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds*, Fluid Phase Equilib. 2006, 242(1), 29.
- [33]. Langmuir I. *The Distribution and Orientation of Molecules*, Third Colloid Symposium Monograph, 1925, The Chemical Catalog Company, Inc., New York.
- [34]. DEAL, Ch. JR, E.L.Derr, *Group contribution in mixtures*. Ind. Eng. Chem, 60 (1968) 28-38
- [35]. DEAL, Ch. JR, E.L.Derr, *Analytical solution of groups*, Inst. Chem. Eng. Symp. Ser, 3,(1969), 40-53
- [36]. P. J. Flory, *Thermodynamics of higher polymer solutions*, J. Chem. Phys, 9 (1941), 660
- [37]. Kojima. K, Tochigi. K, *Prediction of vapour-liquid equilibria by the ASOG method*. Elsevier et Kodansha Ltd, New York, (1979)
- [38]. Tochigi K., Tiegs D., Gmehling J. et Kojima K. *Determination of New ASOG Parameters*, J. Chem. Eng. Jpn. 1990, 23(4), 453.
- [39]. Fredenslund Aa, Gmehling J, Rasmussen P, *Vapor-Liquid equilibrium using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, (1977)
- [40]. Skjold-Joergensen, B. Kolbe, J. Gmehling and P. Rasmussen, *Vapor-Liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, 714-722
- [41]. A. Bondi, *Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses*. Wiley, New York, (1968).
- [42]. Dortmund Data Bank (DDBST), Oldenburg, 2008 [http:// www.ddbst.de](http://www.ddbst.de)
- [43]. J. Gmehling, U. Onken and P. Grenzheuser, *Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data series*. Frankfurt/Main, Germany (ISBN 3-921567-20-3) 1982, I(5), 1-705

- [44]. E. A. Macedo, U. Weidlich, J. Gmehling and P. Rasmussen, *Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution, 1983, Revision and Extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 676-678
- [45]. D. Tiegs, J. Gmehling, P. Ramsussen and A. Fredenslund, *Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution, 1987, 4. Revision and Extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 159-161.
- [46]. H.K. Hansen, P. Ramsussen, A. Fredenslund, M. A. Schiller and J. Gmehling, *Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution, 1991, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 2352-2355.

CHAPITRE II

ETUDE PRELIMINAIRE

Chapitre II

ETUDE PRELIMINAIRE

Vue la spécificité du thème abordé, il a été jugé utile de bien montrer dans ce chapitre les facteurs qui ont encouragé cette étude à travers une étude préliminaire montrant des calculs de solubilité par le biais d'un modèle basé sur le concept de composition locale tel que NRTL et d'un autre basé sur le concept de contribution de groupes tel que UNIFAC, pour neuf différents systèmes tirés de la littérature. La comparaison des résultats obtenus par le biais des deux modèles avec les valeurs expérimentales a clairement montré que NRTL est beaucoup plus fiable qu'UNIFAC. Cependant son inconvénient majeur est l'indisponibilité des paramètres d'interactions moléculaires pour un grand nombre de systèmes chimiques d'où la nécessité d'un modèle combinant les concepts de composition locale et de contribution de groupes. Ceci est l'objectif principal du présent travail.

Introduction

Les équilibres liquide – solide ne sont toujours pas aussi bien maîtrisés que les équilibres vapeur - liquide ou liquide – liquide. L'absence des paramètres d'interaction moléculaires pour la majorité des systèmes, n'a permis que l'utilisation de méthodes prédictives basées sur le concept de contribution de groupe tel qu'UNIFAC.

Dans ce travail, deux composés, le Naproxène et le Triméthoprime à usage pharmaceutique ont été choisis pour le calcul de leurs solubilités dans différents solvants, utilisant les modèles NRTL et UNIFAC. Les résultats obtenus ont été comparés aux valeurs expérimentales tirés de la littérature [1 et 2], afin d'estimer la capacité de prédiction de données d'équilibre de phases de chaque modèle.

II.1 Prédiction de la solubilité du Naproxène

a- Par le modèle NRTL

La solubilité du Naproxène a été modélisée dans trois solvants différents: l'octanol, le cyclohexane et le chloroforme, utilisant le modèle NRTL. Cependant, à priori aucun paramètre d'interaction moléculaire n'est disponible dans la littérature et donc doivent

impérativement être déterminés pour pouvoir utiliser cette équation. La procédure classique pour calculer ces paramètres d'interaction consiste en une minimisation d'une fonction objective (F_{obj}) bien définie.

Différentes formes de fonctions objectives existent, particulièrement en terme de coefficients d'activité, mais le choix dans ce travail s'est porté sur celle montrée dans l'équation (II.1) ci-dessous qui est simplement la somme des différences au carré entre les valeurs calculées et celles expérimentales :

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N (x_{i(exp)} - x_{i(cal)})^2 \quad (II.1)$$

Ce choix a été principalement guidé par la simplicité et le moindre coût en termes de temps de calcul pour sa minimisation.

Pour résoudre cette fonction objective, une solution numérique est nécessaire. Un code de calcul en Fortran a été développé et basé sur une méthode de minimisation de Simplexe de *Nelder & Mead* [7] qui sera discutée en détail dans le chapitre suivant.

Les valeurs obtenues sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau II.1: Paramètres d'interactions NRTL (a_{ij})

Systèmes	a_{12}	a_{21}
Naproxène(1) – Octanol(2)	-40.0547	41.4311
Naproxène(1) – Cyclohexane(2)	-162.58	191.86
Naproxène(1) – Chloroforme(2)	-62.79	65.49

b- Par le modèle UNIFAC

L'utilisation du modèle UNIFAC [3] pour le calcul de la solubilité du Naproxène dans les trois solvants est possible puisque tous les paramètres de groupes de volume et de surface, les paramètres d'interaction sont disponibles dans la table Dortmund Data Bank (DDB) [4], ainsi que les propriétés du corps pur (T_f , ΔH_f), sont disponibles.

Les comparaisons entre les solubilités expérimentales rapportées dans la littérature [1] avec celles prédites par les méthodes UNIFAC et NRTL sont montrés par les figures suivantes :

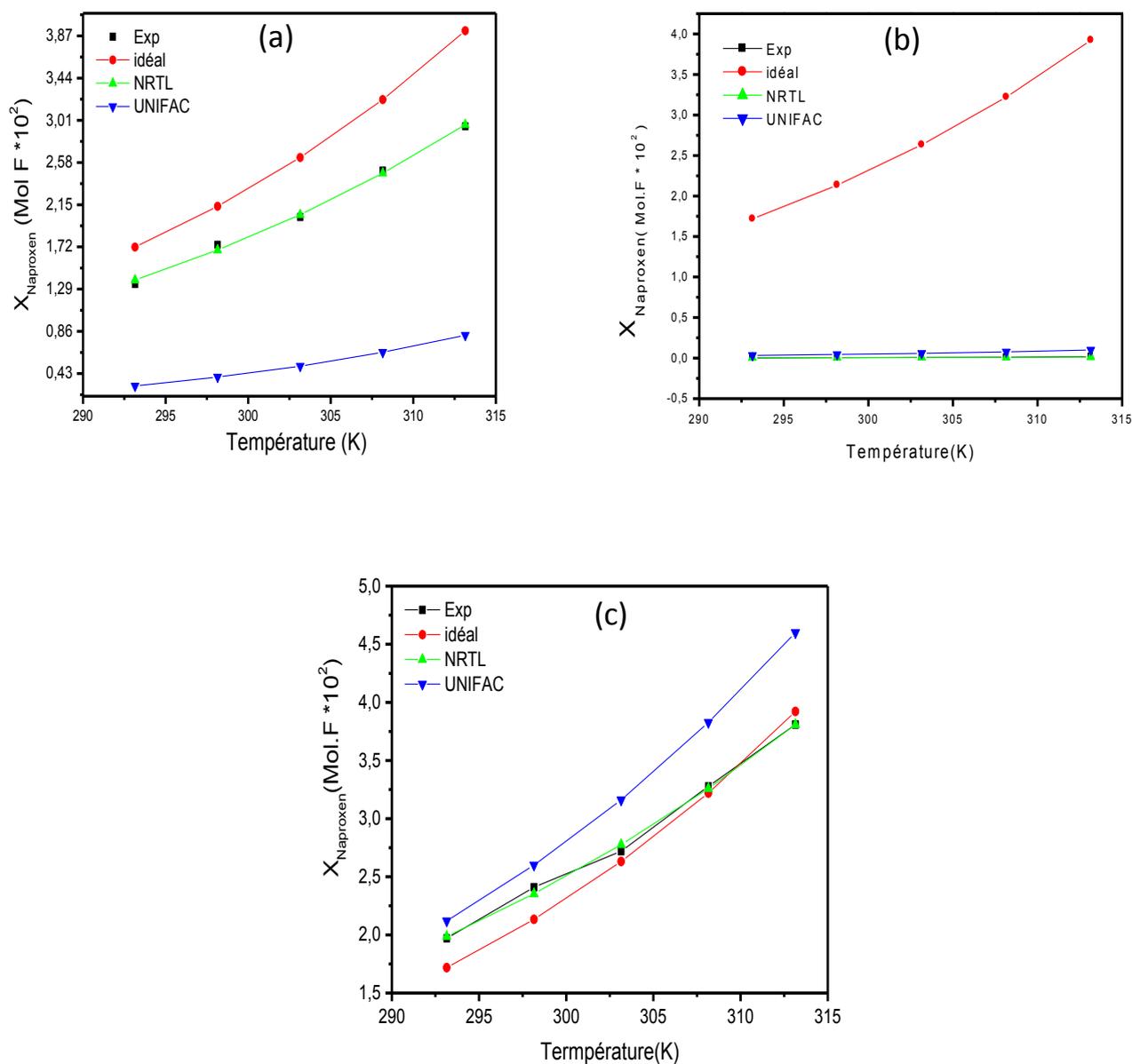


Figure II.1 Solubilité du Naproxène dans l'octanol (a), cyclohexane (b) et chloroforme (c).

II.2 Discussion des résultats

Le Naproxène est une molécule polaire et donc il est mieux soluble dans des solvants polaires conformément au principe de 'semblable dissout semblable' ('like dissolves like') et il peut être clairement constaté que les valeurs expérimentales montrées dans les figures ci-dessus vérifient bien ce principe du fait que le Naproxène est assez soluble dans le

chloroforme et l'octanol qui sont assez polaires par contre, il est pratiquement insoluble dans le cyclohexane qui est non polaire.

La solubilité est aussi influencée par la température où il peut être remarqué qu'elle augmente avec son élévation pour le cas de l'octanol et le chloroforme, contrairement au cyclohexane où elle reste pratiquement nulle qu'elle que soit la température.

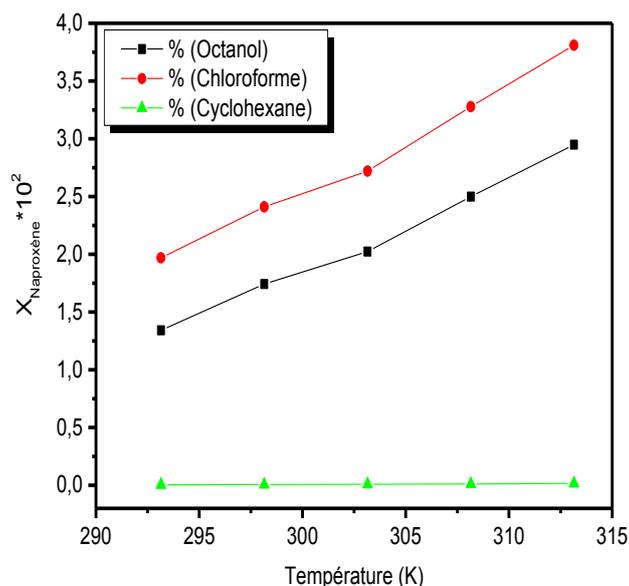


Figure II.2 : Effet de la température sur la solubilité du Naproxène dans les différents solvants.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux prédits par le modèle de composition locale NRTL montre une concordance presque parfaite, comme montré par les figures (II.1).

Une des limitations d'une méthode basée sur le concept de contribution de groupe peut être montrée à travers le fait que le Naproxène possède un groupement éther (méthoxy) "CH₃O" qui est lié à un cycle aromatique, comme montré par la figure (II.3). D'un point de vue structure, il est évident que le paramètre interaction entre ce groupement et un cycle aromatique diffère de celui obtenu avec une chaîne aliphatique. Sachant que, le paramètre d'interactions de groupe (CH₃O-) disponible dans la banque des données UNIFAC a été déterminé avec un groupement aliphatique.

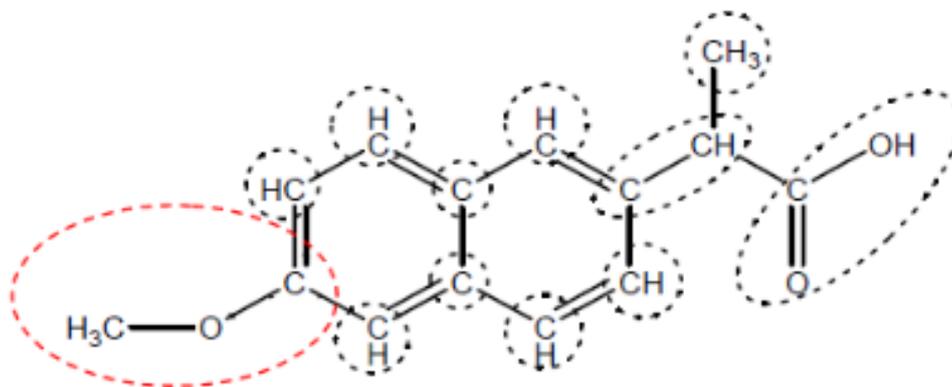


Figure II.3 : Groupements fonctionnels du Naproxène [8].

Par conséquent l'initiative a été prise pour calculer les paramètres d'interaction entre le nouveau groupement $ACCH_3O$ (groupement éther sur cycle aromatique) et les autres groupes pour montrer l'importance de la manière de décomposer une molécule en groupes élémentaires. Donc une nouvelle décomposition a été proposée comme montré dans la figure ci-dessus et le calcul a été réalisé utilisant toujours la méthode de Simplexe Nelder-Mead [7] pour optimiser une fonction objective définie comme précédemment pour obtenir les paramètres du groupement $ACCH_3O$ avec tous les autres groupes présents dans les systèmes solide-liquide traités. Le tableau ci-dessous montre les nouveaux paramètres d'interaction de groupes estimés.

Tableau II.2 : Paramètres d'interaction (a_{mn}) estimés de $ACCH_3O$ (1) avec les différents groupements (2)

	ACH	ACCH	COOH	CH ₂	OH	CH ₃ Cl
a₁₂ (K)	123.22	175.23	-208.15	645.294	122.31	75.9
a₂₁ (K)	98.745	238.05	508.275	561.285	494.025	-116.465

Les figures (II.4) montrent les résultats obtenus précédemment ainsi que ceux obtenus par le modèle UNIFAC en introduisant les nouveaux paramètres d'interaction de groupes estimés.

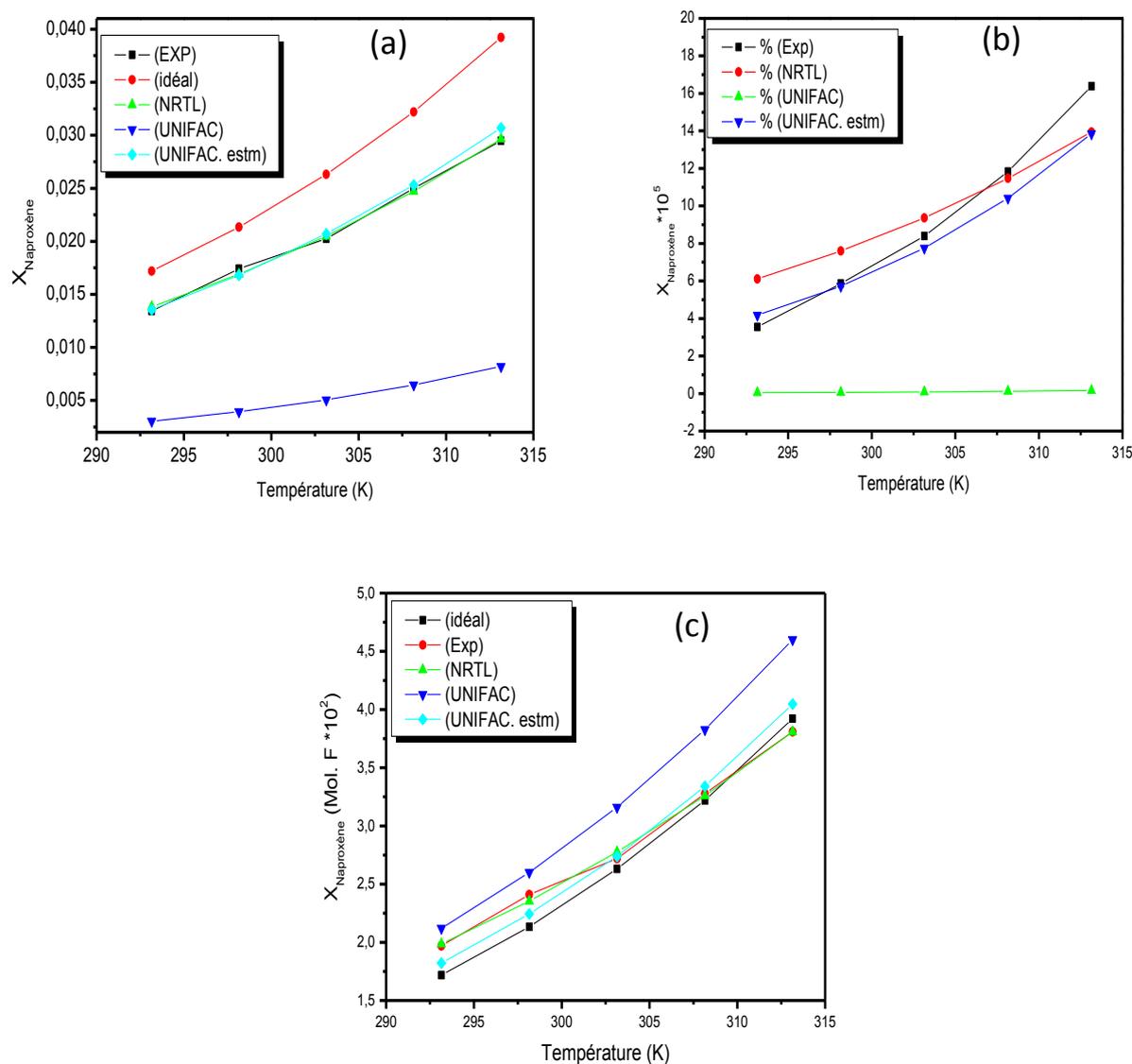


Figure II.4 : Solubilité du Naproxène dans l'octanol (a), cyclohexane (b) et chloroforme (c).

D'après ces résultats, il peut être noté qu'une nette diminution de la déviation entre les solubilités expérimentales et celles prédites par UNIFAC a été obtenue en considérant le groupe ACCH_3O au lieu de CH_3O . Ceci démontre l'intérêt de la mise à jour des paramètres d'interaction.

II.3 Modélisation de la solubilité du Triméthoprime

La solubilité du Triméthoprime a été modélisée dans différents alcools tels que méthanol, éthanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol.

a- Par le modèle UNIFAC

La molécule de Triméthoprime comme montré par la figure (II.5) possède un groupement azoté dans le cycle de benzène « Aromatic Nitrogen (AN) ». Les paramètres d'interaction de ce groupement ne sont pas disponibles dans la table UNIFAC. Donc il est indispensable de les estimer en optimisant la fonction objective définie précédemment.

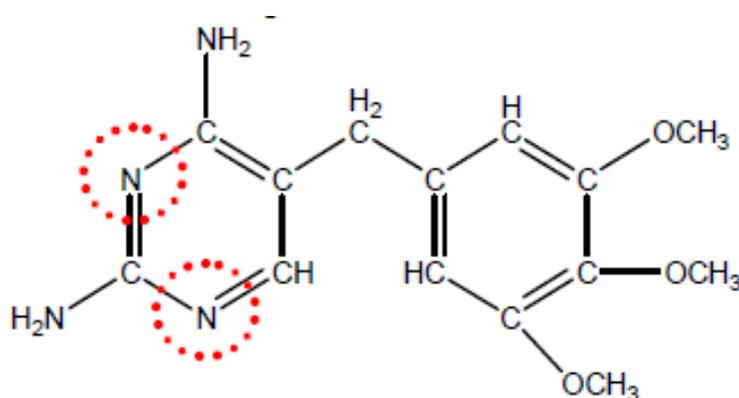


Figure II.5 : Structure moléculaire du Triméthoprime [11].

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres d'interaction entre le groupe AN et tous les autres groupes présents dans les systèmes traités.

Tableau II.3 Paramètres d'interaction du groupement AN (1) avec les autres groupes (2)

	<i>ACH</i>	<i>ACNH₂</i>	<i>ACCH₂</i>	<i>CH₃O</i>	<i>CH₃OH</i>	<i>CH₂</i>	<i>OH</i>
a₁₂ (K)	110.14	324.62	-104.99	39.798	-520	-149.5	-410.4
a₂₁ (K)	199.19	-97.15	53.32	78.86	-40	318.5	-25.86

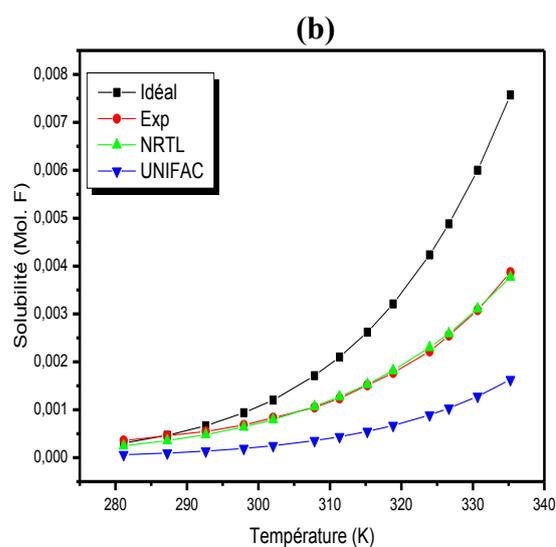
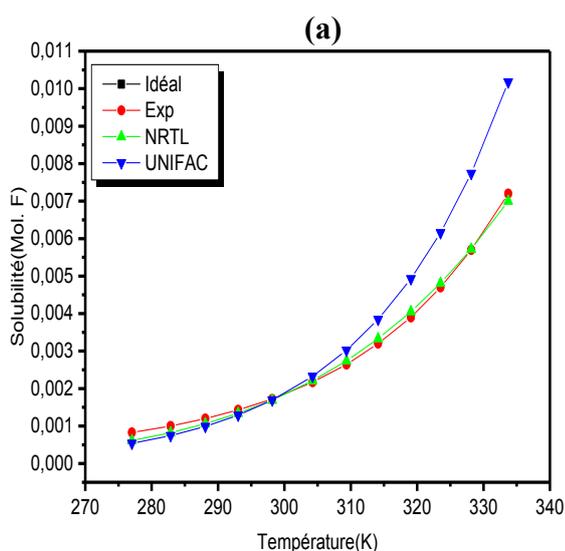
b- Par le modèle NRTL

Pour le modèle NRTL, les paramètres sont moléculaires et ne sont pas disponibles dans la littérature. Par conséquent ils sont calculés pour chaque système étudié selon la méthode du Simplexe et deviennent donc disponibles pour de futures utilisations. Les valeurs obtenues sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau II.4 : Paramètres d'interactions NRTL (a_{ij})

Systèmes	a_{12}	a_{21}
Triméthoprime(1) – Méthanol	- 87.85	92.86
Triméthoprime(1) – Ethanol	- 63.85	67.18
Triméthoprime(1) – 1-Propanol	-53.29	55.737
Triméthoprime(1) – 2-Propanol	-9.41	10.51
Triméthoprime(1) – 1-Butanol	-42.17	43.91
Triméthoprime(1) – 2-Butanol	-28.69	29.83

Les résultats obtenus par le modèle UNIFAC en utilisant les nouveaux paramètres d'interaction de groupes estimés ainsi que ceux obtenus par le modèle NRTL sont montrés dans les figures suivantes :



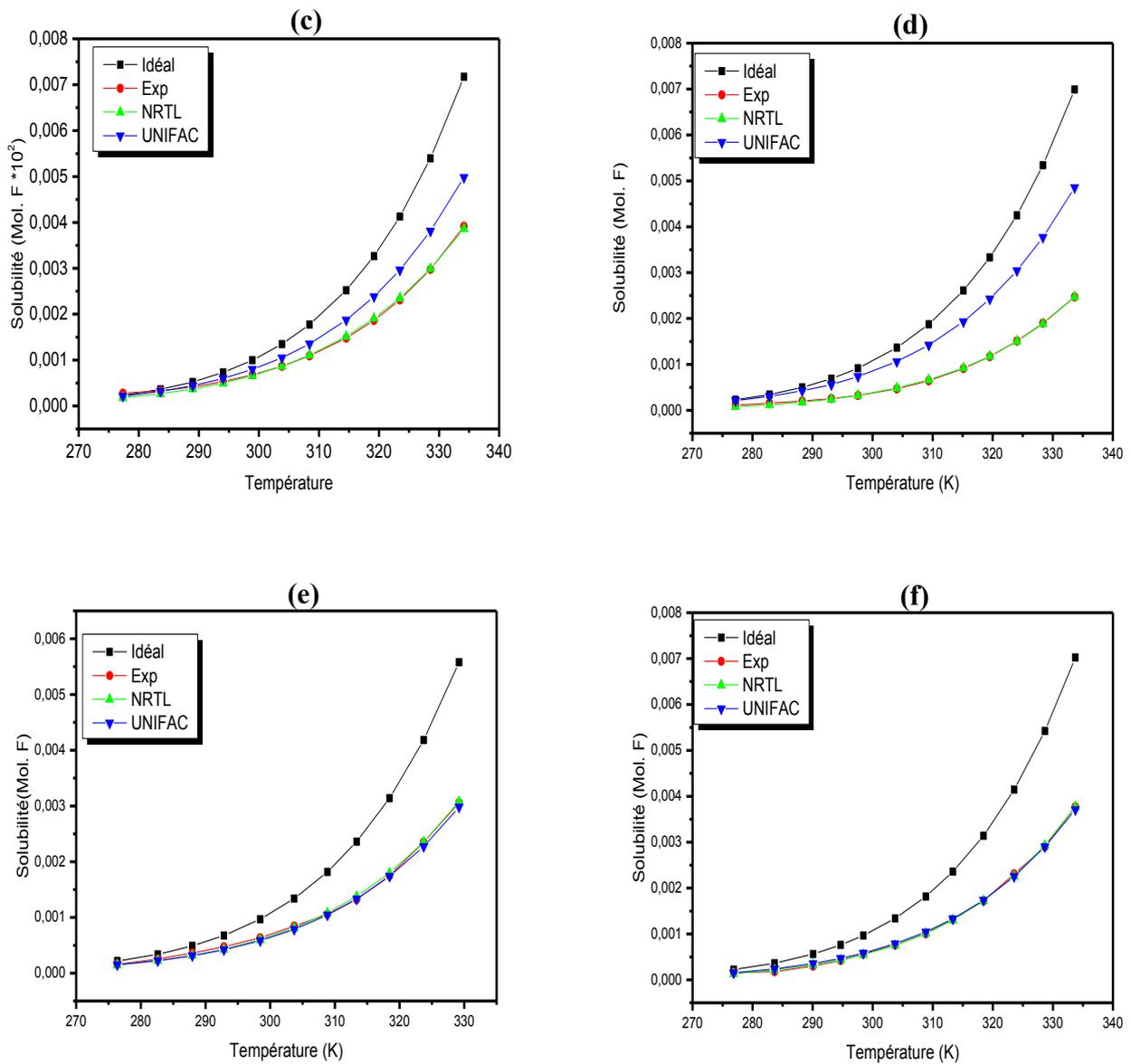


Figure II.6 : Solubilité du Triméthoprime dans (a) méthanol, (b) éthanol, (c) 1-propanol, (d) 2-propanol, (e) 1-butanol, (f) 2-butanol

II.4 Conclusion

D'après ces résultats [12], il peut être conclu que le modèle thermodynamique NRTL est un outil très fiable pour le calcul et la prédiction de la solubilité à travers le calcul du coefficient d'activité. Tandis que, le modèle UNIFAC ne donne pas toujours de bons résultats. Donc, ce modèle nécessite un développement continu et une amélioration progressive des paramètres d'interaction par l'étude d'un nombre plus important de mélanges, mais surtout sa modification par l'introduction de termes supplémentaires qui puissent rendre compte des effets de proximité, particulièrement importants dans les substances complexes.

La nouvelle décomposition des molécules, a permis de déterminer de nouveaux paramètres d'interaction et d'estimer les solubilités. Les résultats obtenus sont très acceptables comparativement aux résultats expérimentaux.

Les deux principaux facteurs qui empêchent l'utilisation du modèle UNIFAC pour prédire la composition des systèmes d'équilibre Liquide-Solide sont :

- Les paramètres d'interaction de groupes du modèle UNIFAC disponibles dans la table DDB ont été estimés à partir des systèmes liquide-vapeur et liquide-liquide.
- Le comportement des groupements dans une phase solide diffère de celui dans une phase liquide et vapeur.

Tous ces facteurs limitatifs, ainsi que la très bonne fiabilité du modèle NRTL, ont motivé la réalisation de ce travail pour développer une nouvelle approche découlant du concept de contribution de groupes à partir du modèle moléculaire NRTL.

Le développement de la nouvelle approche ainsi que sa mise en œuvre seront détaillés dans le chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. C.P. Mora, F. Martinez, *Fluid Phase Equilib*, 70, (2007), 255.
- [2]. A. Jouyban, *Handbook of solubility data of pharmaceutical*, CRC Press, USA, 2010.
- [3]. Tochigi K., Tiegs D., Gmehling J. et Kojima K. *Determination of New ASOG Parameters*, J. Chem. Eng. Jpn. 1990, 23(4), 453.
- [4]. Dortmund Data Bank (DDBST), Oldenburg, 2008 [http:// www.ddbst.de](http://www.ddbst.de)
- [5]. G.L. Perlovich, S.V. Kurkov, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57 411 (2004).
- [6]. D.P. Pacheco, F. Martinez, *Fluid Phase Equilib.* 277 9 (2009).
- [7]. J.A. Nelder and R. Mead, *Comput. J.* 7 308-313 (1965).
- [8]. G.A. Rodriguez, D.R. Delgado, *Fluid Phase Equilib.* 320 49 (2012).
- [9]. N. Li, Y.-H. Zhang, *J. Pharm and Biomedical Analysis* 39 824 (2005).
- [10]. P.G. Rao, K.R. Prakash, *Pharmaceutica Acta Helvetiae* 71 175 (1991).
- [11]. N. Li, Y.-H. Zhang, *J. Pharm and Biomedical Analysis* 38 370 (2005).
- [12]. Y. Moudjari, w.louaer and A-H. Meniai. "Modeling of the solubility of Naproxen and Trimethoprim in different solvents at different temperature". MATEC Web of conferences 3, (2013), 1057-1062. DOI: 10.1051/mareconf/20130301057.

CHAPITRE III

*Description et mise en œuvre de la
nouvelle approche GC-NRTL modifié*

Chapitre III

Description et mise en œuvre de la nouvelle approche GC-NRTL modifié

Le présent chapitre a trait à la description du modèle développé durant cette thèse ; le modèle GC-NRTL modifié (Group Contribution Non Random Two Liquids). Il s'agira évidemment d'expliquer l'aspect théorique de cette méthode de contribution de groupes. L'équation mathématique du modèle ainsi que la mise en œuvre pratique du modèle seront détaillées. Nous décrirons la méthodologie suivie notamment le choix des molécules en considérant la variété de leurs groupements fonctionnels, l'ordre dans lequel nous avons réalisé l'estimation des paramètres d'interactions entre groupes et la méthode numérique utilisée pour les déterminer.

III.1 Aspect théorique du modèle GC-NRTL modifié

Le modèle GC-NRTL modifié (Group Contribution NRTL modifié) dérive du modèle NRTL et incorpore le concept de contribution de groupes de l'UNIFAC. Les molécules sont découpées en groupements fonctionnels et la solution est considérée sous l'aspect d'un mélange de ces groupements et non plus de molécules individuelles. Cette approche semblable a été adoptée quand UNIFAC [1] et ASOG [2] (des modèles de contribution de groupes) ont été développés à partir des modèles moléculaires UNIQUAC [3] et WILSON [4], respectivement.

Dans GC-NRTL modifié, les groupements en présence sont caractérisés par des paramètres interactifs pour chaque couple de groupements. L'utilisation de groupements a un avantage très important sur celle des molécules individuelles dans le sens où la détermination des paramètres nécessaires au calcul du coefficient d'activité ne doit pas nécessairement être effectuée sur le système dont on veut prévoir les propriétés. En effet, les paramètres interactifs peuvent être déterminés sur des systèmes incluant les mêmes groupements mais pas nécessairement les mêmes molécules. Une fois déterminés, ces paramètres seront utilisés pour la prévision des propriétés d'équilibre de système d'intérêt pratique.

III.2 Développement du modèle GC-NRTL modifié

Comme dans le cas des modèles de contribution de groupes cités précédemment, il divise le coefficient d'activité en deux termes : entropique dit combinatoire et enthalpique dit résiduel. Dans le modèle GC-NRTL modifié, la contribution combinatoire s'exprime selon la théorie de *Staverman et coll* [5] et *Flory - Huggins* [6]. Alors que, dans le terme résiduel, les coefficients d'activités des groupes sont calculés à l'aide de l'équation de NRTL [7]. Le coefficient d'activité dans le modèle GC-NRTL modifié est donné par l'équation globale suivante :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{III.1})$$

III.2.1 Contribution combinatoire

Les écarts à l'idéalité sont souvent attribués aux énergies d'interactions intermoléculaires. Toutefois, lors d'un mélange de composés de volumes molaires très différents, et en dehors des effets liés à ces interactions, il est possible d'observer des déviations à l'idéalité non négligeables. En 1942, *Flory et coll.*[6] et *Huggins et coll.*[8], en étudiant des solutions de polymères, attribuent ces écarts à l'idéalité à un phénomène entropique lié aux possibilités de répartition des molécules dans un réseau tridimensionnel dit « combinatoire ».

La théorie de *Flory-Huggins* repose sur les hypothèses suivantes :

- Réseau analogue à un réseau cristallin.
- Molécules linéaires.

Cette théorie peut être illustrée en utilisant l'exemple d'un mélange binaire constitué de N_1 composés de faible poids moléculaire (N_1 molécules de monomère) et de N_2 composés de haut poids moléculaires (N_2 molécules de polymère). Le polymère est assimilé à une chaîne contenant p monomères, chaque monomère occupe un site du réseau (Figure III.1). Une molécule du premier composé occupe ainsi un seul site. Alors le mélange décrit un réseau de $(N_1 + pN_2)$ sites. En étudiant les différents arrangements possibles, la thermodynamique statistique permet de calculer la variation d'entropie (ΔS_{mix}) lors du mélange :

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + pN_2} + N_2 \ln \frac{pN_2}{N_1 + pN_2} \right) \quad (\text{III.2})$$

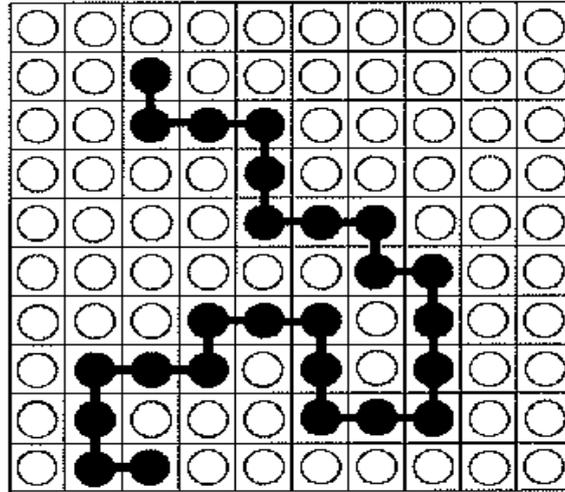


Figure III.1 Réseau associé au mélange dans la théorie de *Flory et Huggins* [9].

Les volumes des sites étant égaux, le rapport des volumes moléculaires v_i^* est égal à p . Il est alors convenable de faire apparaître les fractions volumiques Φ_i :

$$\Phi_1 = \frac{N_1 v_1^*}{N_1 v_1^* + N_2 v_2^*} = \frac{N_1}{N_1 + pN_2} \quad (\text{III.3})$$

$$\Phi_2 = \frac{N_2 v_2^*}{N_1 v_1^* + N_2 v_2^*} = \frac{pN_2}{N_1 + pN_2} \quad (\text{III.4})$$

Pour une mole, l'entropie du mélange (ΔS_{mix}) devient :

$$\Delta S_{mix} = -R (x_1 \ln \Phi_1 + x_2 \ln \Phi_2) \quad (\text{III.5})$$

A partir de l'expression de l'entropie du mélange idéal (ΔS_{id}) :

$$\Delta S_{id} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (\text{III.6})$$

L'entropie molaire d'excès généralisée à un mélange à n constituants s'écrit :

$$S^E = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{III.7})$$

Cette théorie permet donc de calculer la composante, dite combinatoire, de l'enthalpie libre molaire d'excès :

$$g_{comb}^E = TS^E = -RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{III.8})$$

Afin d'affiner ce modèle, en 1950, *Staverman et coll.*[5] et *Guggenheim et coll.*[10] proposent de tenir compte de la forme des molécules en caractérisant celles-ci par leur surface externe q_i est un paramètre qui caractérise la surface accessible de la molécule i , et θ_i , la fraction de surface qui lui correspond :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (\text{III.9})$$

D'où l'enthalpie libre molaire d'excès devient :

$$g_{comb}^E = TS^E = -RT \left(\underbrace{\sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i}}_{F \& H} + \underbrace{\frac{z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i}}_{S \& G} \right) \quad (\text{III.10})$$

Le coefficient d'activité combinatoire devient :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{III.11})$$

Avec

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III.11a})$$

Où

x_i : Fraction molaire du constituant i dans le mélange.

r_i : Paramètre de volume de la molécule i .

q_i : Paramètre de surface de la molécule i .

z : Nombre de coordination, il est considéré constant et égal à 10 ;

Θ_i et Φ_i sont les paramètres de volume et de surface exprimés comme suit :

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{III.11b})$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{III.11c})$$

Les paramètres r_i et q_i du constituant pur sont calculés à partir des paramètres de volume et de surface des ses groupements constitutifs R_k et Q_k selon les relations ci-dessous :

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{III.11d})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{III.11e})$$

Où

$v_k^{(i)}$ est le nombre de groupes de type (k) dans la molécule (i), R_k et Q_k sont les paramètres de volume et de surface de groupes.

$$R_k = \frac{V_k}{15,17} \quad (\text{III.11.f})$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2,5 \cdot 10^9} \quad (\text{III.11.g})$$

V_k et A_k sont le volume et la surface de Van der Waals, donnés par Bondi (1968) [11]. Ils sont calculés à partir des caractéristiques géométriques des molécules, à savoir les distances, les angles entre les liaisons et les rayons de Van der Waals.

III.2.2 Contribution résiduelle

Ce terme découle directement du modèle *NRTL* [7] et utilise le même formalisme pour estimer le coefficient d'activité, il suffit de substituer la notion de mélange de molécules par la notion de “ mélange de groupes “. Chaque groupe k est caractérisé par une fraction molaire

du groupe (x_k) et un coefficient d'activité (Γ_k) caractérisant sa contribution à la non idéalité du mélange.

La contribution des interactions de groupes s'écrit :

$$\ln \gamma_i = \sum_k^{ng} v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (\text{III.12})$$

Avec :

γ_i : Coefficient d'activité du constituant (i) dans le mélange

$v_k^{(i)}$: Nombre de groupes de type (k) dans la molécule (i)

Γ_k : Coefficient d'activité du groupe (k) dans le mélange

$\Gamma_k^{(i)}$: Coefficient d'activité du groupe (k) dans la molécule (i) pur. Ce terme est nécessaire pour assurer que le coefficient d'activité d'une espèce pur soit bien égal à 1.

Les paramètres relatifs aux groupements dans *GC-NRTL* modifié se substituent à ceux des molécules dans *NRTL*. Le coefficient d'activité du groupe (k) dans *GC-NRTL* modifié s'exprime par la relation suivante :

$$\ln \Gamma_k = \frac{\sum_{l=1}^{ng} \tau_{jk} G_{lk} X_l}{\sum_{k=1}^{ng} G_{ki} X_k} + \sum_{l=1}^{ng} \frac{G_{kl} X_l}{\sum_m^{ng} G_{ml} X_m} \left(\tau_{lk} - \frac{\sum_{p=1}^{ng} \tau_{pk} G_{pk} X_p}{\sum_{m=1}^{ng} G_{ml} X_m} \right) \quad (\text{III.13})$$

$$\text{Avec} \quad X_k = \frac{\sum_i^{nc} v_k^{(i)} * x_i}{\sum_m^{ng} \sum_j^{nc} v_m^{(j)} * x_j} \quad (\text{III.13a})$$

$$G_{lk} = \exp(-\alpha_{lk} \tau_{lk}) \quad (\text{III.13b})$$

Où

X_k : Fraction du groupe k dans le mélange.

τ_{lk} : Paramètre d'énergie d'interaction entre les groupes l et k , il est donné par la relation ci dessous :

$$\tau_{lk} = \left(\frac{g_{lk} - g_{kk}}{RT} \right) = \left(\frac{a_{lk}}{T} \right) \quad (\text{III.14})$$

Où

g_{lk} : Energie d'interaction entre les groupes l et k en [J/mol]

a_{lk} : Paramètre d'interaction entre les groupes l et k en [K]. Il est déterminé au moyen des données expérimentales. Pour chaque paire de groupements l et k , il faut déterminer deux paramètres distincts (a_{lk} et a_{kl}).

III.3 Mise en œuvre du modèle GC-NRTL modifié

L'objectif essentiel consiste à prédire la solubilité d'un solide dans un liquide en estimant les paramètres d'interaction entre groupes du modèle GC-NRTL modifié. Trois étapes sont indispensables au bon déroulement de la mise en œuvre de ce modèle.

III.3.1 Constitution d'une banque de données

La banque de données du centre de recherche CAPEC (Computer Aided Process-Product Engineering Center) du Danemark a permis de rassembler de très nombreuses données expérimentales. Pour une bonne exploitation de ces différentes données, les composés ont été classés en quatre catégories, les composés hydrocarbonés (CH), les molécules oxygénés (CHO), les composés contenant de l'azote (CHN et CHNO) et ceux contenant du chlore (CHO-Cl).

Dans ce travail, les paramètres d'interaction entre groupes (GIP) ont été régressés par série. Initialement, seuls les systèmes hydrocarbonés (CH) sont utilisés pour la régression des paramètres d'interaction de groupes, à partir des composés hydrocarbonés répertoriés. La majorité des GIP renfermant les éléments C et H ont été déterminés. Ceux-ci sont ensuite utilisés pour le calcul des GIP contenant de l'oxygène (CHO). Par la suite, les GIP contenant de l'azote (CHN) sont déterminés en utilisant les résultats précédents. Enfin, l'étude s'achève par l'estimation des contributions de groupes mixtes oxygénés et azotés (CHNO) puis chlorés en maintenant les valeurs des GIP (C-H, C-H-O et C-H-N) obtenues précédemment constantes. La procédure générale de régression est illustrée dans la figure ci-dessous

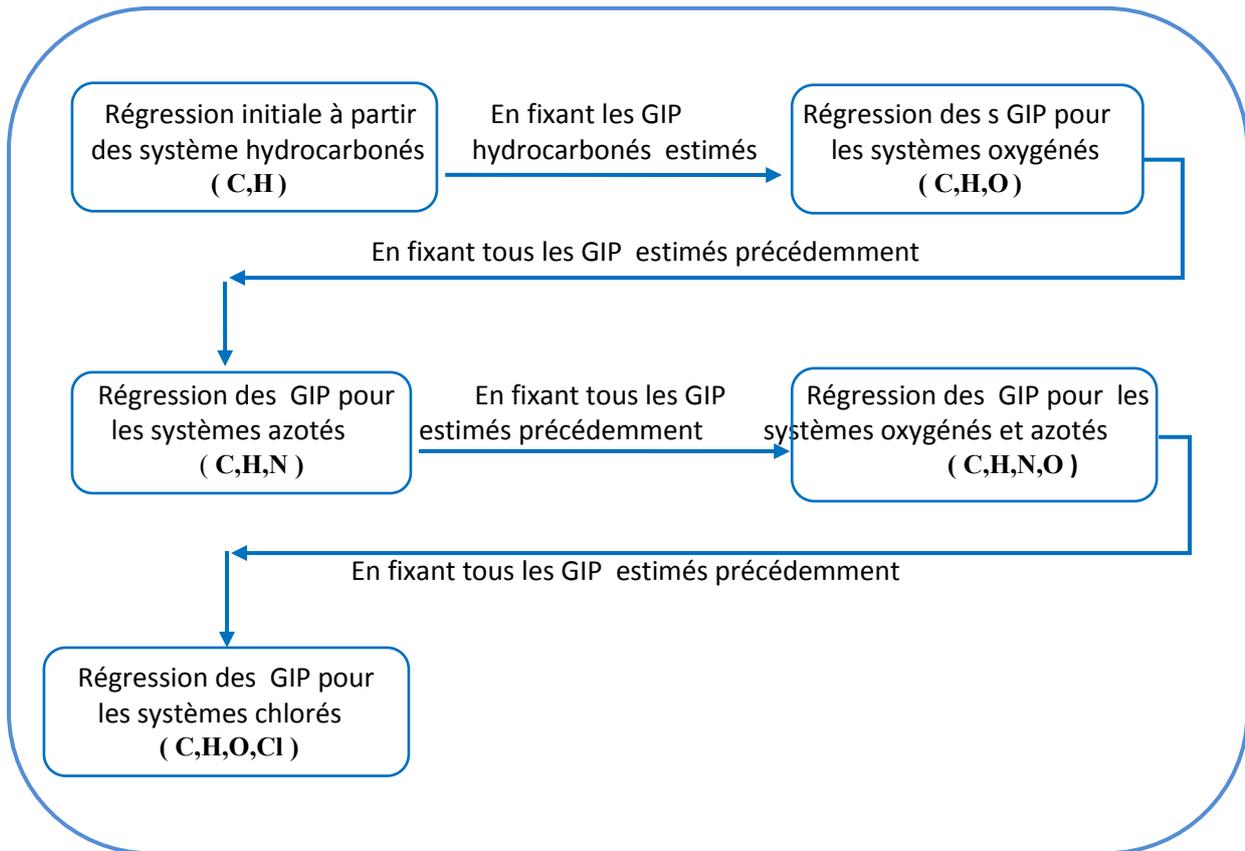


Figure III.2 Procédure de traitement des données pour estimer les paramètres d'interaction de groupes du modèle GC-NRTL modifié.

III.3.2 Procédure d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes

Dans ce travail, les paramètres d'interaction nécessaires pour le modèle GC-NRTL modifié sont calculés par minimisation d'une fonction objective (F_{obj}) qui est la somme des différences carrées entre les valeurs calculées et celles expérimentales :

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N (x_{i(exp)} - x_{i(cal)})^2 \quad (\text{III.15})$$

Pour résoudre cette fonction objective, une solution numérique est nécessaire. Un code de calcul en Fortran a été développé. Il est basé sur la méthode de minimisation du Simplexe de *Nelder & Mead* [17].

III.3.2.1 Méthode de Simplexe de Nelder & Mead

La méthode de minimisation de *Nelder-Mead* [17] est basée sur la comparaison des valeurs de la fonction f dans les $(n+1)$ sommets d'un simplexe général. Le simplexe est modifié à travers les opérations de réflexion, d'expansion et de contraction, en changeant le sommet ayant la plus grande valeur de la fonction par un autre point dont valeur est la plus petite (Nelder & Mead, 1965). Le premier sommet du simplexe initial (point initial) peut être fourni par l'utilisateur. Les autres sommets peuvent être définis à partir de celui ci, en sommant une longueur en chaque direction des n coordonnées :

$$x_j = x_0 + a e_j \quad (\text{III.16})$$

Avec $j = 1, \dots, n$

Où x_0 est le point initial, a la taille initiale, et e_i le vecteur de la base canonique dans la direction j_e .

Hafika & Gürdal (1993) [18] ont suggéré l'équation suivante pour positionner les sommets d'un simplexe de taille a et dont le point initial est x_0 :

$$x_j = x_0 + p e_j + \sum_{k=1}^n q e_k \quad (\text{III.17})$$

Avec $j = 1, \dots, n$

$$p = \frac{a}{n\sqrt{2}} (\sqrt{n+1} + n - 1) \quad (\text{III.17a})$$

$$q = \frac{a}{n\sqrt{2}} (\sqrt{n+1} - 1) \quad (\text{III.17b})$$

La fonction objective F est considérée à n variables indépendantes et est évaluée à $(n+1)$ points ($P_0, P_1, P_2 \dots P_n$). Les points dans le simplexe initial ne doivent pas être très loin les uns des autres ou très rapprochés pour éviter les divergences.

L'organigramme général de la méthode du simplexe est le suivant :

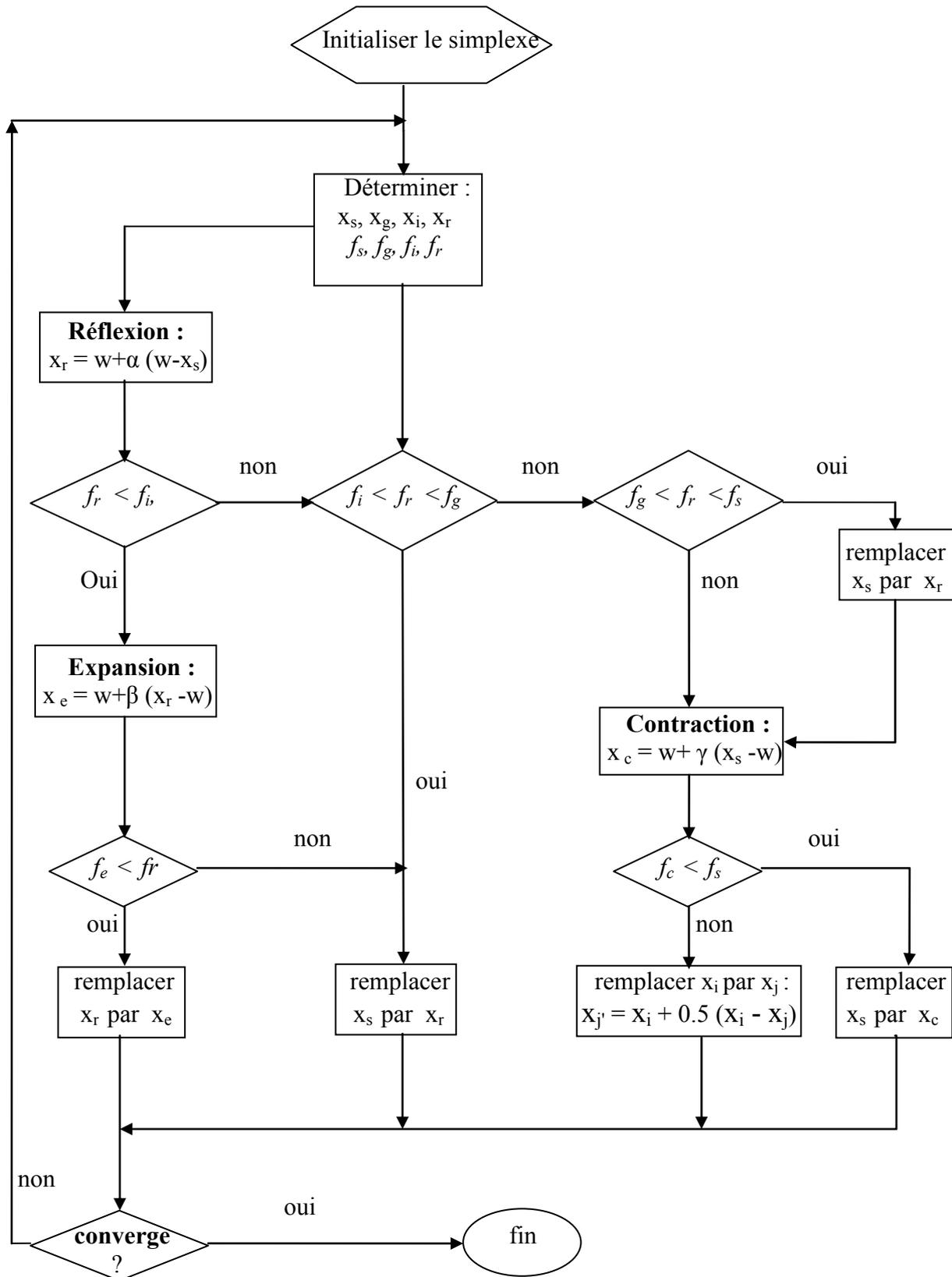


Figure III.3 : Organigramme de la méthode de Simplexe Nelder-Mead.

Dans l'étape de convergence, on vérifie si on a bien atteint le minimum de la fonction f et cela en vérifiant le critère de la déviation standard :

$$SD = \frac{1}{n+1} \sum_{j=0}^n \left[(f_j - f_M)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.18})$$

Avec : f_M est la valeur moyenne de f

La valeur prédéfinie de SD est en général (10^{-10}).

L'algorithme de la méthode du simplexe *Nelder & Mead* est détaillé dans l'annexe 1.

III.3.2.2 Méthode d'initialisation

Les points initiaux ont un intérêt important pour avoir une bonne régression et éviter les divergences, donc leur choix ne doit pas être aléatoire. Dans le but d'optimiser le temps de calcul, on a introduit une autre fonction objective dans le programme qui permet d'estimer les bonnes valeurs initiales.

D'après l'équation de *Vant'Hoff*, on peut calculer le coefficient d'activité expérimental γ_i^* à partir de la solubilité expérimentale reportée dans la littérature.

$$\ln(x_i^* \gamma_i^*) = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.19})$$

L'exposant * désigne la valeur expérimentale.

En se basant sur cette raison on a introduit une autre fonction objective dans un sous programme :

$$F'_{obj} = \sum_{i=1}^N (\gamma_{i(exp)} - \gamma_{i(cal)})^2 \quad (\text{III.20})$$

Où $\gamma_{i(exp)}$ et $\gamma_{i(cal)}$ représentent les coefficients d'activité expérimentaux et calculés respectivement.

La fonction (III.20), nous a permis d'estimer les paramètres d'interaction qui seront les valeurs initiales pour la méthode d'optimisation pour prédire la solubilité par le modèle GC-NRTL modifié en utilisant la fonction objective principale ci dessous :

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N (x_{i(exp)} - x_{i(cal)})^2 \quad (III.21)$$

Où :

$x_{i(exp)}$ et $x_{i(cal)}$ représentent les fractions molaires expérimentale et calculée respectivement.

III.3.2.3 Algorithme de calcul des paramètres d'interaction

Dans le but de déterminer les paramètres d'interaction de groupes du modèle GC-NRTL modifié, nous avons élaboré un programme de calcul en Fortran basé sur l'algorithme suivant :

1. Faire entrer les données expérimentales (Températures de fusion, enthalpies de fusion pour chaque constituant, solubilités et Températures de saturation pour chaque système et pour chaque groupement : nombre de groupes, paramètres de surface et de volume.
2. Estimer un état initial pour les paramètres du modèle GC-NRTL à partir de la fonction (Eq .III.20).
3. calculer le coefficient d'activité de chaque constituant afin de calculer la solubilité pour chaque constituant dans chaque système.
4. Optimiser ces paramètres par minimisation de la fonction objective (Eq . III.21) de *Nelder & Mead*.
5. Refaire les calculs (procédure itérative) jusqu'à ce que la fonction objective soit satisfaite et les paramètres d'interaction du modèle ne changent plus.
6. Afficher les paramètres d'interaction estimés.

III.3.3 Test de validation du modèle GC-NRTL

La validation de la méthode proposée a pris différentes formes. Dans un premier temps, les résultats calculés par cette méthode ont été comparées avec les données expérimentales et ceux prédits par une autre approche basée sur le concept de contribution de groupes UNIFAC. Dans un second temps, la méthode a été testée sur des systèmes n'ayant

pas été inclus dans la base de données afin de pouvoir juger le caractère prédictif du modèle développé [19].

L'organigramme suivant montre la méthode de calcul des solubilités pour les systèmes n'ayant pas été inclus dans la base de données :

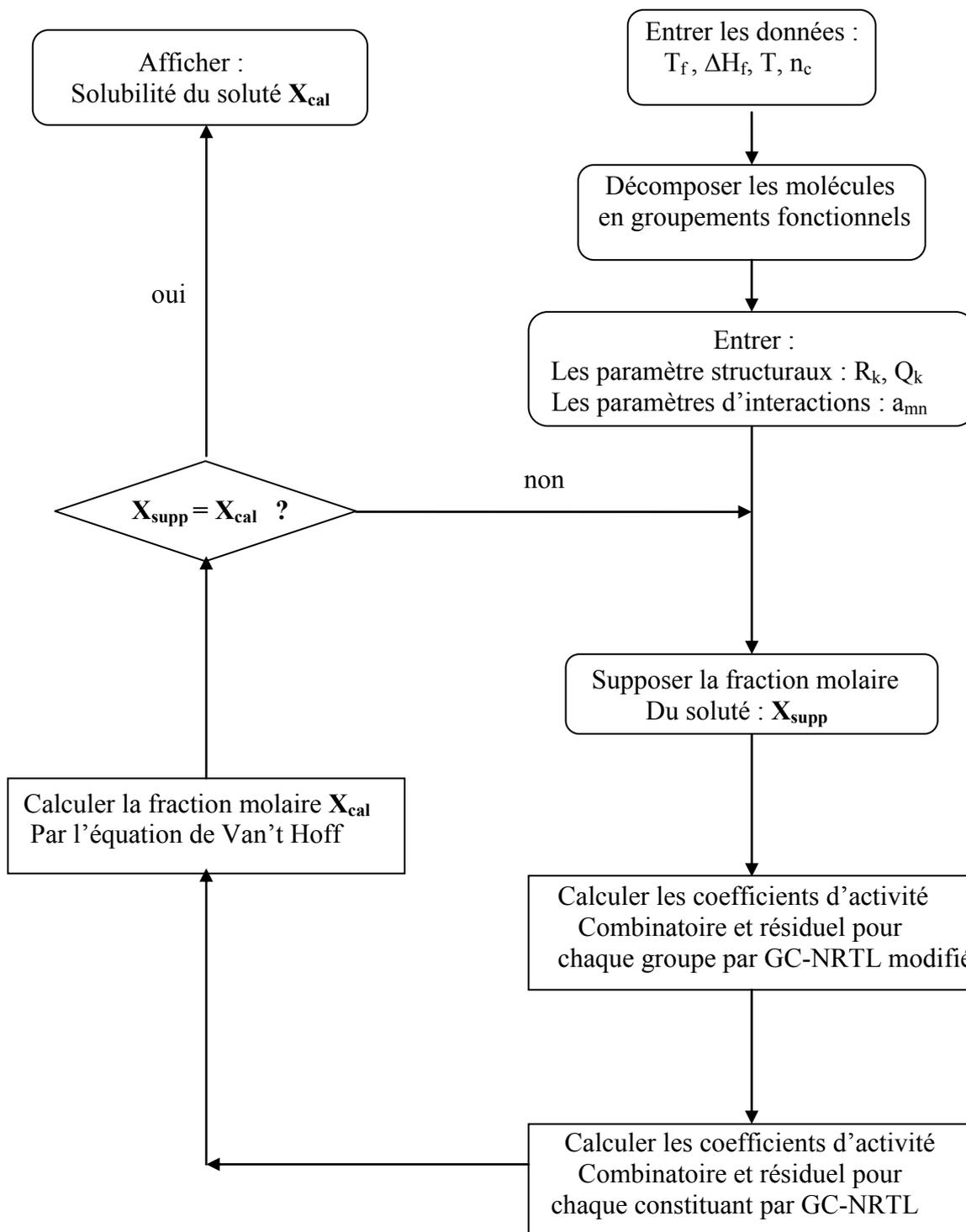


Figure III.4 : Organigramme de prédiction de la solubilité par GC-NRTL modifié

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Tochigi K., Tiegs D., Gmehling J. et Kojima K. *Determination of New ASOG Parameters*, J. Chem. Eng. Jpn. 1990, 23(4), 453.
- [2]. DEAL, Ch. JR, E.L.Derr, *Analytical solution of groups*, Inst. Chem. Eng. Symp. Ser, 3, (1969), 40-53.
- [3]. H. Renon, Calcul sur ordinateur des équilibres Liquide-Liquide, 1971, Edition Technip, Paris, 7-15.
- [4]. H. Renon, J.M.Prausnitz, *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*, AIChE J. 14 (1968) 135-14
- [5]. A.J Staverman. *The entropy of high polymer solutions. Generalization of formulae*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 69 :163–174, 1950.
- [6]. Paul J. Flory. *Thermodynamics of high polymer solutions*. The Journal of Chemical Physics, 10: 51, 1942.
- [7]. Scott.R.L.J., Chem Phys, 25 (1956), 193.
- [8]. Maurice L. Huggins. *Some properties of solutions of long-chain compounds*. The Journal of Physical Chemistry, 46(1) :151–158, January 1942.
- [9]. P. J. Flory, *Thermodynamics of higher polymer solutions*, J. Chem. Phys, 9 (1941), 660.
- [10]. E.A. Guggenheim. *Mixtures*. Oxford University Press, 1952.
- [11]. A.Bondi, *Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses*. Wiley, New York, (1968).
- [12]. Azizul A M, Rafiqul G, Georgios M. K, “*Development and analysis of the original UNIFAC-CI Model for prediction of vapor- liquid and solid- liquid equilibria*” Fluid Phase Equilibria. 366, (2014), 24-44.
- [13]. Amol S H, Bent S, Antoon T K, Jens A, Gurkan S, Rafiqul G, “*Group-contribution⁺ (GC⁺) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis*”, Fluid Phas Equilibria, 321,(2012), 25-43.
- [14]. Hassan M, Elisa C, Jens A, Rafiqul G, Peter C, “*Model-Based calculation of solid solubility for solvent selection –A review*”, Ind. Eng. Chem. Res, 47, (2008), 5234-5242.

- [15]. Marrero J., and Abildskov J., “*Solubility and Related Properties of Large Compe Chemicals*”, Vol. XV, Part 1: Organic Soultres Ranging from C4 to C40, DECHEMA Chemistry Data Series (2003).
- [16]. Abildskov J., “*Solubility and Related Properties of Large Compe Chemicals*”, Vol. XV, Part 2: Organic Soultres Ranging from C2 to C41, DECHEMA Chemistry Data Series (2005).
- [17]. J.A. Nelder and R. Mead, *Comput. J.* 7 308-313 (1965)
- [18]. Haftka, R. T. and Gürdal, Z, *Elements of Structural Optimization*, Third Edition, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1993.
- [19]. Hao Z, Aleksander S, Suman K. C, Gilles K, “ *A new group contribution approach to the calculation of LogP*”, *Current Computer-Aided Drug Design*, 1, (2005), 3-4.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus par la nouvelle approche GC-NRTL modifié, sont présentés et discutés. Dans un premier temps, les solubilités expérimentales des systèmes inclus dans les bases de données sont comparées avec celles prédites par le modèle de contribution de groupes UNIFAC et la nouvelle approche GC-NRTL modifié, en calculant la déviation relative moyenne absolue (AARD) pour chaque donnée expérimentale, pour les deux modèles.

Aussi dans ce chapitre, la nouvelle approche de GC-NRTL modifié est utilisée pour calculer les diagrammes de phases pour de nouveaux systèmes qui n'ont pas été considérés dans le calcul des paramètres d'interaction de groupes.

Introduction

La nouvelle approche mise en place a été testée sur 322 systèmes solide-liquide, renfermant 45 groupements fonctionnels. Les paramètres d'interaction entre ses groupes ont été estimés afin de pouvoir prédire la solubilité du soluté pour chaque système. L'estimation des paramètres a été réalisée en série, comme souligné précédemment, en commençant par 10 groupes hydrocarbonés (CH_3 , CH_2 , $(\text{CH}_2)_{\text{cycl}}$, CH , C , ACH , AC , ACH_3 , ACH_2 , $\text{CH}=\text{CH}$), suivis des systèmes oxygénés qui contiennent 16 groupes tels que ACCOOH , ACOH , H_2O , OH , CH_3CO , CH_3COO , CH_3O , ACCOO etc. puis les systèmes azotés afin d'estimer les paramètres d'interaction entre 12 groupes à savoir ACNH_2 , NH_2 , AN , CH_3CN , ACNO_2 , HCONect. Enfin, les paramètres d'interaction de 7 groupes Chlorés ont été estimés : ACCl , CCl_3 , CCl_4etc.

Ce chapitre contient trois grandes parties :

- Constitution de la base de données
 - ✓ Systèmes inclus dans la banque de données
 - ✓ Propriétés des corps purs
- Résultats et discussion
 - ✓ Estimation des paramètres d'interaction de groupes
 - ✓ Prédiction de la solubilité pour chaque système par GC-NRTL modifié
- Validation du modèle GC-NRTL modifié.

IV.1 Constitution de la base de données

La première démarche est d'établir une banque de données tout à fait fiable de systèmes Solide-Liquide pour lesquelles les paramètres d'interaction de groupes seront estimés afin de prédire les solubilités.

IV.1.1 Systèmes considérés

Dans ce travail trois cents vingt deux systèmes solide-liquide tirés de la littérature [1 - 4] ont été considérés. Le tableau suivant montre le nombre de systèmes étudiés dans chaque cas.

Tableau IV.1 : Statistique des différents systèmes traités

Type de systèmes	Nombre de Systèmes S-L	Nombre de Points Expérimentaux
Hydrocarboné (HC)	52	69
Oxygéné (HCO)	139	198
Azoté (HCN)	24	34
Oxygéné et Azoté (HCNO)	47	67
Chloré (HC-Cl)	60	87
Total	322	465

IV.1.2 Propriétés des corps purs

Comme souligné dans le premier chapitre, les propriétés du soluté pur constituent la première étape dans la compréhension du phénomène de solubilité d'un solide dans un solvant liquide. Il faudra donc collecter les propriétés (T_f , ΔH_m) de tous les solutés pour tous les systèmes traités. Ces propriétés recueillis du laboratoire de recherche CAPEC, sont regroupés dans le tableau suivant [5 - 7].

Tableau IV.2 : Propriétés thermodynamiques des solutés

Type des systèmes	Soluté	T _f (K)	ΔH _m (j/mol)
Hydrocarbonés (HC)	Biphényle	342,37	18580
	Acénaphthane	366,35	21460
	Phénantarene	371,1	16463
	Antarcène	489,7	28800
	Naphtalène	356,1	19252
	Fluorène	387,95	19580
	Pyrène	424,35	17360
	Fluoranthène	380,95	25020
	trans-stilbène	396,15	27690
Oxygénés (HCO)	Acide benzoïque	395.55	18070
	Acide salicylique	431.15	19590
	Acide 4-Hydroxy benzoïque	475.15	27000
	Acide 3-methyl benzoïque	381.85	15690
	4- Hydroxy phényle acétate	425.15	22210
	P- acide anisique	458.15	28330
	Anthraquinone	559.15	32550
	Naproxène	396.15	27690
	Methyl -4- hydroxybenzoate	383.65	22550
	ethyl -4 – hydroxybenzoate	390.15	17761
	Propyl -4 – hydroxybenzoate	370.15	16853
	Phenyl acide acetique	349.85	14480
	P- acide tolèique	452.75	22719
Azotés et Oxygénés (HCN et HCNO)	Paracétamol	443.15	27700
	3-amino acide benzoïque	446.15	21810
	4-amino acide benzoïque	461.65	24030
	4-dimethylamino acide benzoïque	515.65	21620
	3-amino acide benzoïque	446.15	21810
	4-amino acide benzoïque	461.65	24030
	Acétanilide	387.45	21653
	Methyl-p-amino benzoate	383.65	22550
	Ethyl-p-amino benzoate	365.15	25220
	Propyl-p-amino benzoate	348.15	20540
	Butyl-p-amino benzoate	331.15	20460
	Phenacétin	410.65	16440
	4-Nitro acide benzoïque	515.15	36870
	3-Nitro acide benzoïque	414.15	19280
	4-aminophenylacide acetique	473.15	20330
	4 – Nitrophénol	386.95	18250
	4 – Nitroaniline	420.15	21087
4-Nitro acide benzoïque	515.15	36870	
Chlorés (HC-Cl)	Hexachlorobenzène	504.65	23800
	3 NITRO, 4 chloro acide benzoïque	455.95	29390
	3,4 dichloro acide benzoïque	623.15	26250
	4- chloro acide benzoïque	516.15	32210

IV. 2 Résultats et discussion

IV.2.1 Estimation des paramètres d'interaction de groupes

Une fois que le répertoire de données expérimentales telles que, la solubilité (x), la température de saturation (T), la température de fusion (T_f) et l'enthalpie de fusion (ΔH_m) a été établi, chaque composé est découpé en groupements fonctionnels (annexe A). Le calcul des paramètres d'interaction entre groupes est réalisé par minimisation de la fonction objective définie dans le chapitre III. Comme déjà mentionné, la nouvelle approche consiste à examiner les données expérimentales séquentiellement, par familles chimiques où les systèmes comportant que des groupements fonctionnels hydrocarbonés (HC) sont examinés en premier. Une fois ces paramètres de groupes déterminés, ils sont introduits directement pour le calcul des systèmes oxygénés (HCO). Les résultats obtenus sont incorporés dans le programme de calcul des paramètres des systèmes azotés (HCN), qui seront à leur tour utilisés pour les systèmes oxygénés et azotés (HCNO) et finalement chlorés (HC-Cl).

Le tableau ci-dessous montre les différents groupes décomposés pour chaque type de système étudié.

Tableau IV.3 : Groupements fonctionnels pour les différents systèmes.

Type de Systèmes	N ^{br} de systèmes	N ^{br} de Points expérimentaux	Type de groupements Fonctionnels
Hydrocarboné (HC)	52	69	CH ₃ , CH ₂ , (CH ₂) _{cycl} , CH, C, ACH, ACCH ₃ , ACCH ₂ , AC, CH=CH
Oxygéné (HCO)	139	198	CH ₃ OH OH ACCOOH ACOH COOH CH ₃ COO CH ₂ COO ACCOO CH ₃ CO (CO) _{cycl} , ACCO CH ₃ O CH ₂ O CHO (CH ₂ O) _{cycl}
azoté (HCN)	24	34	CH ₃ CN CH ₂ CN ACNH ₂ AN ACCN (NH) _{cycl}
Oxygéné et Azoté (HCNO)	47	67	ACNO ₂ HCONH ₂ HCONH HCON CON
Chloré (HC-Cl)	60	87	ACCl CH ₂ Cl (CH ₂) _{cycl} -Cl CH ₂ Cl ₂ CHCl ₃ CCl ₃ CCl ₄
Total	322	465	

IV.2.2 Matrice des paramètres d'interaction entre groupes estimés

La banque de données constituée a permis de déterminer neuf cents seize paramètres d'interaction entre groupes (annexe B). La figure ci-dessous présente l'ensemble des paramètres d'interaction du modèle GC-NRTL modifié calculés.

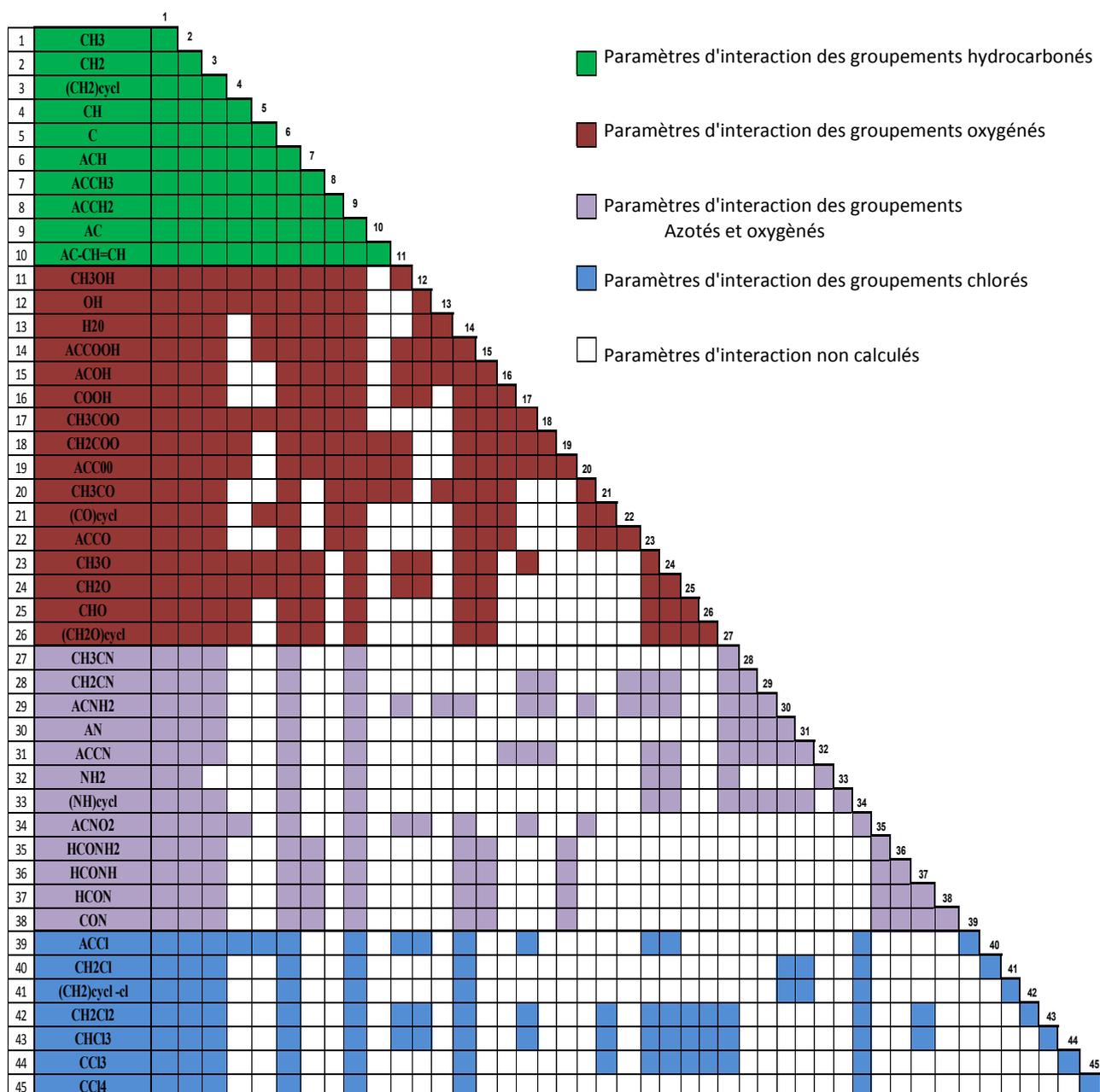


Figure IV.1 : Matrice des paramètres d'interaction de groupes du modèle GC-NRTL modifié

IV. 2.3 Prédiction de la solubilité par GC-NRTL modifié

Les paramètres d'interactions entre groupes calculés ci-dessus sont utilisés pour le calcul des coefficients d'activité des groupes par le biais du modèle GC-NRTL modifié. Ces derniers sont ensuite utilisés pour le calcul des coefficients d'activité de chaque soluté dans tous les systèmes. Par le biais de ces coefficients d'activité, on peut calculer la composition de chaque phase à l'équilibre.

Pour une évaluation de la qualité et de la fiabilité du modèle GC-NRTL modifié, une comparaison entre les résultats obtenus par le biais de cette nouvelle approche prédictive avec ceux obtenus par le modèle de contribution de groupe UNIFAC a été faite.

Afin de tester la fiabilité du modèle GC-NRTL modifié, les déviations absolues relatives moyennes entre les solubilités prédites et celles expérimentales ont été calculées selon l'équation suivante :

$$AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{i(exp)} - x_{i(cal)}}{x_{i(exp)}} \right| \quad (IV.1)$$

Les tableaux ci-dessous mettent en évidence toutes les valeurs nécessaires à la comparaison des deux méthodes de contribution de groupes. Ils rassemblent les solubilités expérimentales pour chaque type de systèmes rapportés de la banque de données du centre de recherche CAPEC (Computer Aided Process Engineering Center, Lingby Denmark) accompagnés des résultats prédits par le biais du modèle de contributions de groupes GC-NRTL modifié, établi dans cette étude et ceux calculés par le modèle UNIFAC, ainsi que les écarts calculés (AARD) entre les solubilités expérimentales et celles estimées avec chacune des deux méthodes de contribution de groupes.

A noter que des tableaux semblables figurent dans l'annexe C, où les écarts sont définis comme des déviations absolues moyenne (AAD) entre les coefficients d'activité prédits et ceux expérimentaux. Ils sont calculés selon l'équation suivante :

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \left| \gamma_{i(exp)} - \gamma_{i(cal)} \right| \quad (IV.2)$$

Chacun des tableaux consacrés aux systèmes étudiés, est retraduit en graphe présentant des évaluations globales des résultats obtenus par la nouvelle approche GC-NRTL modifié d'un côté et des résultats obtenus par le modèle UNIFAC de l'autre côté.

Tableau IV.4 Solubilités expérimentales et calculées en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes hydrocarbonés.

Systèmes	T(K)	X_{EXP}	$X_{GC-NRTL}$	X_{UNIFAC}	AARD	
					GC-NRTL MODIFIÉ	UNIFAC
<u>Biphényle</u>						
Cyclooctane	298.15	0.21940	0.22060	0.22530	0.00547	0.02689
2.2.4 Triméthylpentane	298.15	0.10940	0.10950	0.21330	0.00091	0.94973
Nonane	298.15	0.15510	0.15190	0.17170	0.02063	0.10703
Décane	298.15	0.16360	0.16560	0.17430	0.01222	0.06540
Hexadécane	298.15	0.21510	0.22780	0.19810	0.05904	0.07903
Octadécane	298.57	0.26600	0.25400	0.21500	0.04511	0.19173
<u>Acénaphène</u>						
Hexane	298.15	0.05192	0.04850	0.07896	0.06587	0.52080
Cyclohexane	298.15	0.07043	0.08590	0.08235	0.21965	0.16925
Octane	298.15	0.06826	0.06970	0.08227	0.02110	0.20524
Nonane	298.15	0.07210	0.07620	0.08418	0.05687	0.16755
Heptane	298.15	0.06075	0.06060	0.08034	0.00247	0.32247
Hexadécane	298.15	0.10650	0.10430	0.10430	0.02066	0.02066
Cyclooctane	298.15	0.09739	0.08350	0.08655	0.14262	0.11131
<u>Phénanthrène</u>						
Hexane	298.15	0.03189	0.02770	0.07018	0.13139	1.20069
Heptane	298.15	0.03888	0.03730	0.07072	0.04064	0.81893
Octane	298.15	0.04443	0.04490	0.07177	0.01058	0.61535
Nonane	298.15	0.04785	0.05080	0.07297	0.06165	0.52497
Décane	298.15	0.05531	0.05690	0.07531	0.02875	0.36160
Undécane	298.15	0.05980	0.06140	0.07730	0.02676	0.29264
Dodécane	298.15	0.06348	0.06530	0.07944	0.02867	0.25142
Hexadécane	298.15	0.07972	0.07840	0.08918	0.01656	0.11867
Cyclohexane	298.15	0.03648	0.04410	0.07138	0.20888	0.95669
Methylcyclohexane	298.15	0.04572	0.04600	0.14290	0.00612	2.12555
Cyclooctane	298.15	0.06002	0.04730	0.07507	0.21193	0.25075
2.2.4 Triméthylpentane	298.15	0.02486	0.02470	0.11880	0.00644	3.77876
	308.15	0.24860	0.24340	0.33930	0.02092	0.36484
Méthylbenzène	318.15	0.32000	0.31570	0.41450	0.01344	0.29531
	328.15	0.40000	0.40860	0.50000	0.02150	0.25000
<u>Anthracène</u>						
Nonane	298.15	0.00209	0.00150	0.00253	0.28058	0.21343
Décane	298.15	0.00235	0.00170	0.00260	0.27505	0.10874

Undécane	298.15	0.00259	0.00180	0.00268	0.30368	0.03675
Dodécane	298.15	0.00280	0.00200	0.00276	0.28571	0.01429
1.2 Diméthylbenzene	298.15	0.00846	0.00930	0.02369	0.09955	1.80090
1.3diméthylbenzene	298.15	0.00706	0.00930	0.02380	0.31803	2.37302
	298.20	0.00119	0.00090	0.00448	0.24179	2.77422
2.2.4 Triméthylpentane	308.20	0.00152	0.00130	0.00669	0.14191	3.41584
	318.20	0.00177	0.00190	0.00975	0.07466	4.51471
<u>Naphtalène</u>						
	290.25	0.05948	0.05830	0.09454	0.01984	0.58944
	294.30	0.07054	0.06860	0.10820	0.02750	0.53388
Heptane	297.85	0.07982	0.07850	0.12140	0.01654	0.52092
	301.37	0.08893	0.08950	0.13570	0.00641	0.52592
	303.04	0.09771	0.09640	0.14390	0.01341	0.47273
	309.63	0.12340	0.12450	0.17800	0.00891	0.44246
	312.60	0.14120	0.14130	0.19710	0.00071	0.39589
	291.35	0.23950	0.24420	0.23470	0.01962	0.02004
	301.45	0.31030	0.31480	0.30620	0.01450	0.01321
Methylbenzène	308.53	0.37390	0.37270	0.36530	0.00321	0.02300
	318.55	0.47170	0.46850	0.46300	0.00678	0.01844
	327.55	0.58590	0.56950	0.56600	0.02799	0.03396
	299.42	0.29180	0.29460	0.29290	0.00960	0.00377
	309.84	0.37150	0.38000	0.37890	0.02288	0.01992
Diméthylbenzène (Mix)	319.25	0.47910	0.47190	0.47120	0.01503	0.01649
	330.46	0.60860	0.60270	0.60260	0.00969	0.00986
	337.97	0.71960	0.70450	0.70460	0.02098	0.02084
<u>Trans- Stilbène</u>						
Hexane	298.15	0.00960	0.00920	0.09516	0.04167	8.91250
Cyclohexane	298.15	0.01374	0.01410	0.09624	0.02620	6.00437
Heptane	298.15	0.01085	0.01100	0.09551	0.01382	7.80276
Octane	298.15	0.01241	0.01290	0.09717	0.03948	6.82998
EthylBenzène	298.15	0.05331	0.05330	0.26530	0.00019	3.97655
Benzène	298.15	0.06232	0.06240	0.33400	0.00128	4.35944
AARD moyenne					0.06407	1.1862

Il est remarqué que la méthode développée a permis d'obtenir des déviations relatives moyennes meilleures que celles calculées pour le modèle UNIFAC, **0.06407** et **1.1862** respectivement [8].

Les figures ci-dessous représentent les solubilités et les coefficients d'activité calculés pour les systèmes hydrocarbonés (HC) en fonction de ceux issues de la littérature.

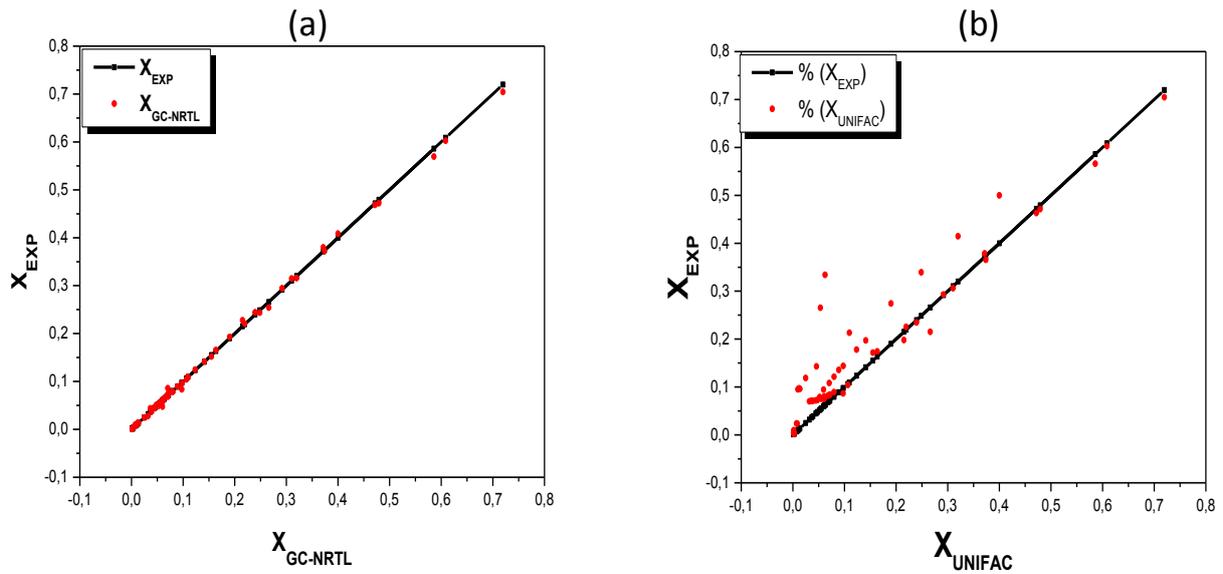


Figure IV.2 : Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par GC-NRTL modifié (a), UNIFAC(b), pour les systèmes Hydrocarbonés.

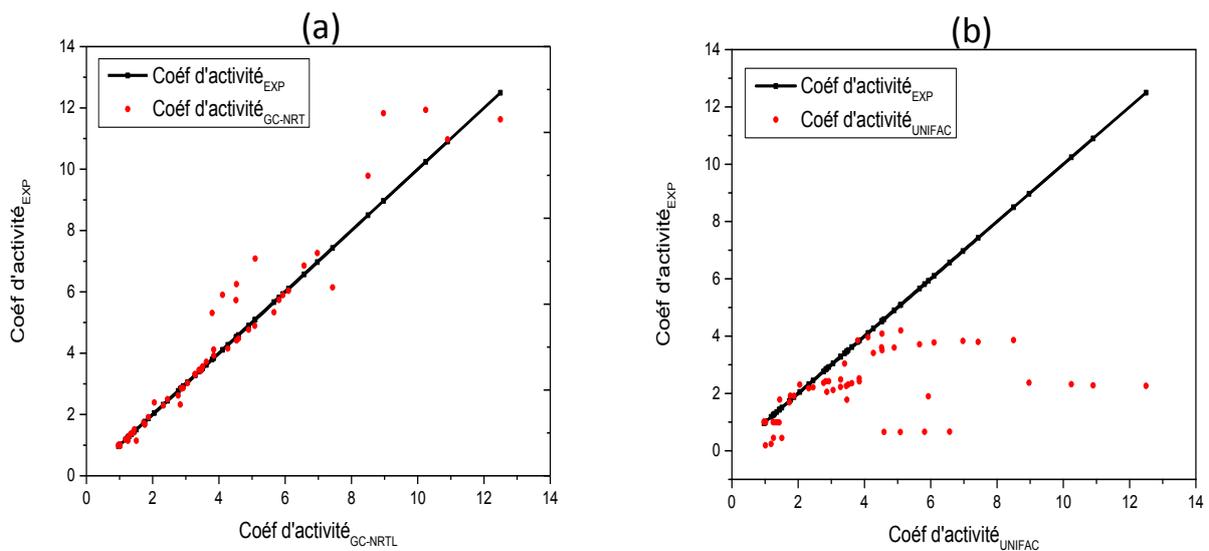


Figure IV.3 : Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentaux et calculés par GC-NRTL modifié (a), UNIFAC(b), pour les systèmes Hydrocarbonés.

Les figures comparatives montrent que la méthode de contribution de groupes développée est plus précise que la méthode UNIFAC. Il est constaté un très bon regroupement des points autour de la bissectrice pour la méthode GC-NRTL modifié.

Tableau IV.5 : Solubilités expérimentales et calculées en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes Oxygénés

Systèmes	T(K)	X_{EXP}	$X_{GC-NRTL}$	X_{UNIFAC}	AARD	
					GC-NRTL modifié	UNIFAC
<u>Biphenyl</u>						
Eau	298.15	$8.27 \cdot 10^{-6}$	$2.204 \cdot 10^{-6}$	$3.603 \cdot 10^{-7}$	0.73349	0.95643
Méthanol	298.15	0.01851	0.02180	0.20780	0.17774	10.22636
1-butanol	298.15	0.05788	0.05160	0.05503	0.10850	0.04924
2-méthyl 1-propanol	298.15	0.03906	0.04480	0.05066	0.14695	0.29698
2-méthyl 2-propanol	298.15	0.04118	0.02930	0.10650	0.28849	1.58621
2-pentanol	298.15	0.06525	0.07940	0.06760	0.21686	0.03602
2-méthyl 2-butanol	298.15	0.07120	0.06240	0.12520	0.12360	0.75843
Dibutyléther	298.15	0.26600	0.21738	0.27870	0.18277	0.04774
MTBE	298.15	0.28500	0.28835	0.30050	0.01176	0.05439
<u>Acénaphène</u>						
Eau	303.15	$5.56 \cdot 10^{-7}$	$6.57 \cdot 10^{-7}$	$2.226 \cdot 10^{-7}$	0.18165	0.59964
Méthanol	298.15	0.00589	0.00590	0.01154	0.00170	0.95925
2-propanol	298.15	0.01336	0.01120	0.01403	0.16168	0.05015
2-pentanol	298.15	0.02443	0.02580	0.02602	0.05608	0.06508
3-méthyl -1-butanol	298.15	0.02347	0.02600	0.02592	0.10780	0.10439
2-méthyl -2-butanol	298.15	0.02867	0.03280	0.06297	0.14405	1.19637
1-octanol	298.15	0.05089	0.05240	0.04455	0.02967	0.12458
1-décane	298.15	0.06677	0.05080	0.05619	0.23918	0.15845
méthyl acétate	298.15	0.07100	0.06587	0.01723	0.07219	0.75732
éthyl acétate	298.15	0.10860	0.11558	0.02631	0.06431	0.75773
2-butanone	298.15	0.13070	0.13230	/	0.01222	/
Diéthyléther	298.15	0.10190	0.10356	0.12470	0.01625	0.22375
tetrahydrofuran	298.15	0.19730	0.19139	0.15070	0.02997	0.23619
1-4 Dioxane	298.15	0.14150	0.14193	0.04187	0.00305	0.70410
Dibutyléther	298.15	0.09454	0.09457	/	0.00030	/
<u>Phénanthrène</u>						
Eau	298.15	$1.17 \cdot 10^{-7}$	$1.55 \cdot 10^{-7}$	$3.868 \cdot 10^{-8}$	0.32478	0.6694
Méthanol	298.15	0.00544	0.00790	0.00879	0.45221	0.61526
1-propanol	298.15	0.01355	0.01560	0.01374	0.15129	0.01402
1-butanol	298.15	0.01771	0.02080	0.01940	0.17448	0.09543
2-butanol	298.15	0.01178	0.01210	0.01874	0.02716	0.59083
2-méthyl-1-propanol	298.15	0.01020	0.01200	0.01854	0.17647	0.81765
1-pentanol	298.15	0.02491	0.02460	0.02524	0.01244	0.01325
1-hexanol	298.15	0.03028	0.02690	0.03118	0.11162	0.02972
éthyl acétate	298.15	0.14990	0.14257	0.03812	0.04890	0.74570
butyl acétate	298.15	0.18120	0.19980	0.04944	0.10267	0.72715
2 butanone	298.15	0.20900	0.20921	/	0.00099	/
cyclohexanone	298.15	0.27160	0.26915	/	0.00904	/
Propanone	323.35	0.06660	0.06661	/	0.00011	/
2-butanone	299.15	0.06752	0.06732	/	0.00293	/
tetrahydrofuran	298.15	0.28840	0.28257	0.22070	0.02023	0.23474
1.4 Dioxane	298.15	0.21650	0.22035	0.09723	0.01780	0.55090

<u>Naphtalène</u>						
Eau	298.15	4.27*10 ⁻⁶	7.439*10 ⁻⁶	2.039*10 ⁻⁶	0.74215	0.52248
Méthanol	298.15	0.02290	0.02280	0.02568	0.00437	0.12140
1-propanol	298.15	0.04610	0.03880	0.03766	0.15835	0.18308
1-butanol	298.15	0.06610	0.05290	0.05120	0.19970	0.22542
éthyléthanoate	298.15	0.27640	0.25327	0.06638	0.08370	0.75984
Propanone	298.15	0.22600	0.21942	/	0.02912	/
tetrahydrofuran	298.00	0.35160	0.32289	0.24300	0.08166	0.30887
Acide acétique	302.15	0.13600	0.13570	0.08955	0.00221	0.34154
<u>Fluorène</u>						
Eau	303.4	2.44*10 ⁻⁷	2.27*10 ⁻⁷	7.118*10 ⁻⁸	0.06967	0.70827
Méthanol	298.15	0.00449	0.00330	0.00691	0.26503	0.53942
2-pentanol	298.15	0.01634	0.01500	0.01727	0.08201	0.05692
2-méthyl-2-butanol	298.15	0.01854	0.01480	0.04410	0.20173	1.37864
1-hexanol	298.15	0.02757	0.02080	0.02173	0.24556	0.21182
2-méthyl-1-pentanol	298.15	0.01973	0.03180	0.02117	0.61176	0.07299
1-heptanol	298.15	0.03503	0.02270	0.02590	0.35198	0.26063
1-octanol	298.15	0.03884	0.02960	0.02968	0.23790	0.23584
2-éthyl-1-hexanol	298.15	0.02794	0.02730	0.02888	0.02291	0.03364
triacétoxypropane	298.15	0.06667	0.06626	0.00609	0.00608	0.90870
Dibutyléther	298.15	0.07226	0.06456	0.08304	0.10656	0.14918
Disobutyléther	298.15	0.05324	0.05273	0.07089	0.00956	0.33152
<u>Pyrène</u>						
Eau	298.15	1.16*10 ⁻⁸	1.4*10 ⁻⁸	2.28*10 ⁻⁹	0.20689	0.80344
cyclohexanone	299.15	0.11000	0.11074	/	0.00670	/
acétophénone	299.15	0.11520	0.11493	/	0.00235	/
Diéthyléther	298.15	0.02865	0.02924	0.04906	0.02075	0.71239
Dipropyléther	298.15	0.02015	0.02101	0.03997	0.04259	0.98362
MTBE	298.15	0.02432	0.02426	0.03536	0.00231	0.45395
Tétrahydrofuran	298.75	0.14270	0.14768	0.06939	0.03490	0.51374
<u>Fluoranthène</u>						
Méthanol	298.15	0.00227	0.00240	0.00252	0.05867	0.10940
Ethanol	298.15	0.00544	0.00600	0.00158	0.10294	0.70919
2-propanol	298.15	0.00475	0.00430	0.00280	0.09474	0.41074
1-butanol	298.15	0.00996	0.01140	0.00430	0.14458	0.56827
2-méthyl-1-propanol	298.15	0.00495	0.00420	0.00413	0.15152	0.16646
1-pentanol	298.15	0.01446	0.01080	0.00588	0.25311	0.59350
2-pentanol	298.15	0.01021	0.01010	0.00572	0.01077	0.43986
<u>Acide benzoïque</u>						
Hexane	298.15	0.01000	0.01010	0.01005	0.01000	0.00520
Heptane	298.15	0.01140	0.01110	0.01034	0.02632	0.09298
Octane	298.15	0.01290	0.01300	0.01146	0.00775	0.11163
Benzène	303.15	0.08320	0.08400	0.07811	0.00962	0.06118
Acide acétique	298.45	0.14800	0.14660	0.15690	0.00946	0.06014
Hexanol	298.15	0.19100	0.19100	0.10150	0.00000	0.46859
Dibutyléther	298.15	0.09185	0.09632	0.02604	0.04865	0.71649
<u>Acide salicylique</u>						
Eau	298.15	0.247	0.2774	0.05772	0.12308	0.76631
Hexane	298.15	0.00048	0.00050	0.00026	0.04167	0.46500
Acide acétique	298.15	0.05490	0.05510	0.07762	0.00364	0.41384
éthyl acétate	298.15	0.14250	0.13725	0.06395	0.03683	0.55123

Propanone	298	0.17900	0.21038	/	0.17531	/
tétrahydrofurane	298.15	0.36420	0.35236	0.08714	0.03251	0.76074
4-Hydroxyacid benzoïque						
Benzène	298.15	0.00006	0.00010	0.00034	0.70068	4.70578
Méthanol	298.15	0.11420	0.11420	0.07340	0.00002	0.35727
Toluène	298.15	0.00100	0.00100	0.00035	0.00030	0.65400
Ethanol	298.15	0.12610	0.12610	0.05151	0.00000	0.59151
butyle acétate	298.15	0.05740	0.05819	0.00705	0.01372	0.87711
Propanone	298.15	0.11940	0.10853	/	0.09102	/
Diéthyl éther	298.15	0.05210	0.05145	0.00473	0.01239	0.90923
3-methyl acide benzoïque						
Cyclohexane	298.15	0.01790	0.01810	0.02396	0.01117	0.33855
Benzène	298.15	0.10600	0.10440	0.14350	0.01509	0.35377
Méthanol	298.15	0.14300	0.14300	0.23730	0.00002	0.65944
Ethanol	298.15	0.16170	0.16170	0.17560	0.00000	0.08596
méthyle acétate	298.15	0.13640	0.17399	0.15140	0.27557	0.10997
éthyle acétate	298.15	0.13910	0.10174	0.13690	0.26855	0.01582
butyle acétate	298.15	0.12630	0.12884	0.11050	0.02014	0.12510
tétrahydrofurane	298.15	0.33290	0.34381	0.23060	0.03277	0.30730
4- Hydroxy phenyl acetate						
Méthanol	298.15	0.35890	0.35890	0.14630	0.00001	0.59237
Toluène	288.15	0.00125	0.00130	0.00079	0.03834	0.36701
Ethanol	298.15	0.30740	0.30740	0.12140	0.00000	0.60507
éthyle acétate	288.15	0.07879	0.07348	0.09951	0.06738	0.26298
	293.15	0.08688	0.10073	0.10810	0.15940	0.24424
	298.15	0.09610	0.13468	0.11760	0.40141	0.22373
Phényl acide acétique						
Méthanol	298.15	0.40690	0.40690	0.40640	0.00001	0.00123
Toluène	298.15	0.20370	0.20870	0.23470	0.02455	0.15218
Ethanol	298.15	0.41120	0.44757	0.37160	0.08845	0.09630
éthyle acétate	298.15	0.34820	0.33795	0.25860	0.02943	0.25732
Propanone	298.15	0.42320	0.46873	/	0.10757	/
Methyl-p-hydroxy						
éthyle acétate	298.15	0.12700	0.14236	0.04338	0.12097	0.65843
butyle acétate	298.15	0.13260	0.13151	0.02614	0.00821	0.80287
N-propyl acétate	298.15	0.13360	0.11840	0.03326	0.11376	0.75105
tétrahydrofurane	298.15	0.24550	0.24685	0.10630	0.00551	0.56701
dibutyl éther	298.15	0.02680	0.02848	0.08380	0.06262	2.12687
AARD moyenne					0.09964	0.55433

Il faut noter qu'un nombre assez important de paramètres d'interaction entre groupes du modèle UNIFAC ne sont pas disponibles et donc 14 systèmes S-L inclus dans la base de données n'ont pas été calculés. C'est ce qui a motivé le développement de cette nouvelle approche.

On constate que les estimations effectuées sur les systèmes oxygénés (HCO) par la méthode GC.NRTL modifié sont satisfaisantes voire excellentes, la déviation AARD est

0.09964. Par contre les résultats obtenus par le modèle UNIFAC sont moins précis avec une AARD de **0.55433**.

Les figures ci-dessous montrent ces écarts ainsi que les déviations moyennes absolues AAD concernant les valeurs des coefficients d'activité estimées par les deux méthodes de contribution de groupe GC-NRTL modifié et UNIFAC.

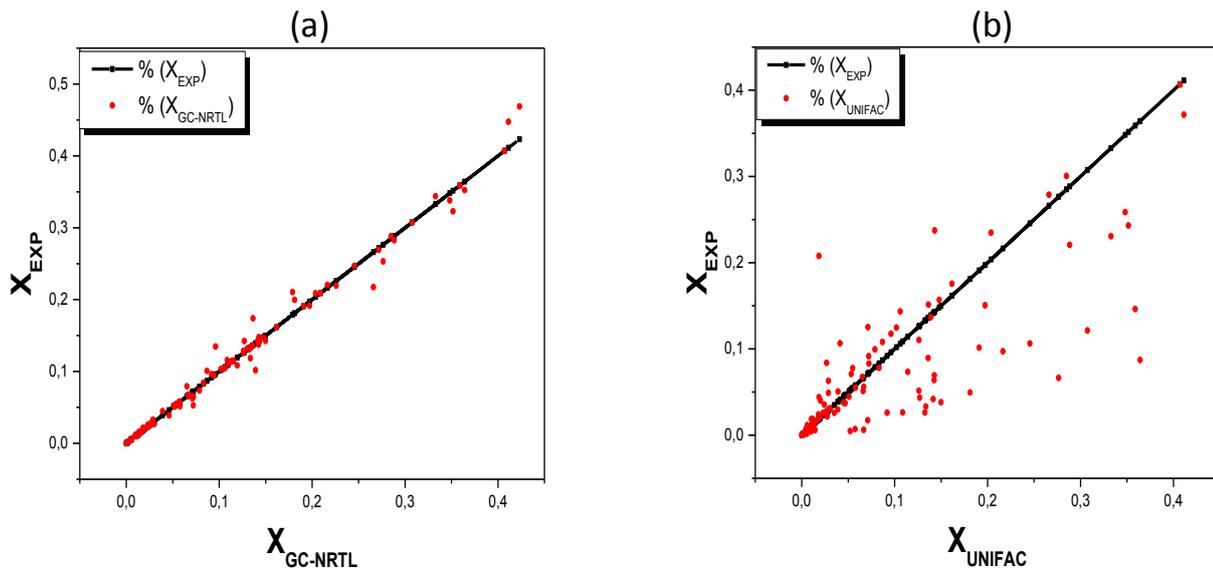


Figure IV.4 : Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par GC-NRTL MODIFIÉ (a), UNIFAC(b), pour les systèmes Oxygénés.

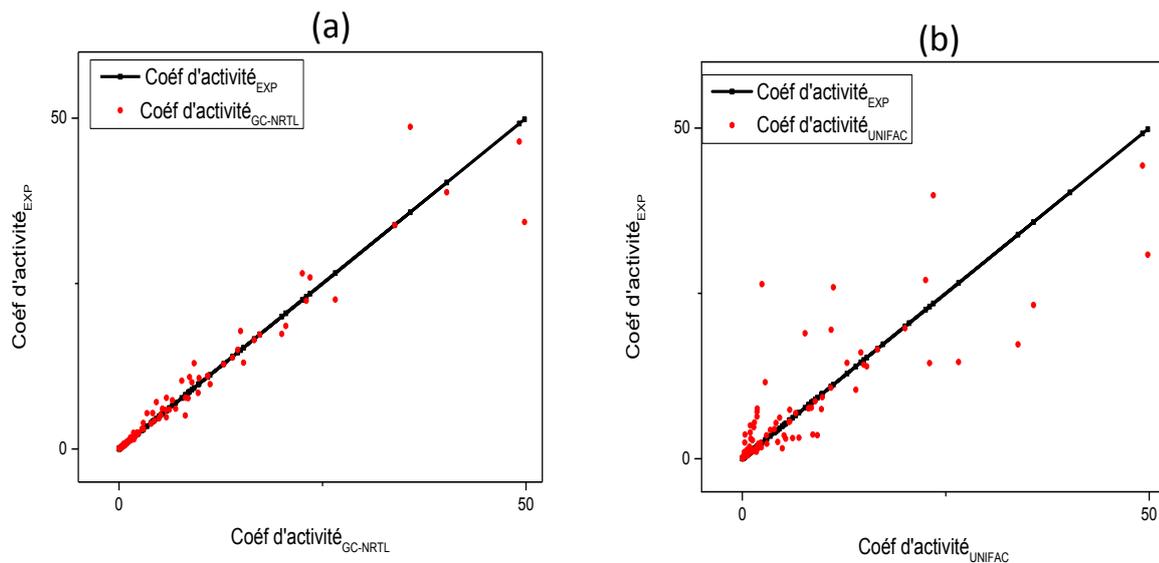


Figure IV.5 : Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentaux et calculés par GC-NRTL modifié (a), UNIFAC (b), pour les systèmes Oxygénés.

Tableau IV.6 : Solubilités expérimentales et calculées en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes azotés

SOLVANTS	T(K)	X_{EXP}	$X_{GC-NRTL}$	X_{UNIFAC}	AARD	
					GC-NRTL modifié	UNIFAC
Acénaphène						
butanenitrile	298.15	0.097370	0.106216	0.084240	0.090851	0.134846
Pyridine	306.70	0.210200	0.250076	0.238500	0.189707	0.134634
Naphtalène						
Aniline	303.05	0.208000	0.208632	0.340100	0.003037	0.635096
Fluorène						
propanenitrile	298.15	0.058150	0.058780	0.058760	0.010834	0.010490
butanenitrile	298.15	0.085480	0.079450	0.073240	0.070544	0.143191
hexanenitrile	298.15	0.045890	0.044156	0.079210	0.037786	0.726084
Pyridine	311.50	0.197900	0.166885	0.199700	0.156719	0.009096
Phénanthrène						
éthanenitrile	298.15	0.032670	0.032753	0.048970	0.002547	0.498929
propanenitrile	298.15	0.120600	0.127471	0.140100	0.056973	0.161692
butanenitrile	298.15	0.162400	0.154961	0.161600	0.045804	0.004926
Aniline	298.15	0.110100	0.114492	0.345700	0.039891	2.139873
Pyrène						
éthanenitrile	299.15	0.006140	0.006166	0.012720	0.004218	1.071661
propanenitrile	299.15	0.025620	0.026248	0.034950	0.024508	0.364169
butanenitrile	299.15	0.044170	0.038250	0.042770	0.134032	0.031696
hexanenitrile	299.15	0.025280	0.028741	0.045240	0.136915	0.789557
benzonitrile	299.15	0.101500	0.099921	0.064950	0.015554	0.360099
Aniline	299.15	0.033980	0.033060	0.181500	0.027084	4.341377
Acridine						
cyclohexane	309.30	0.020900	0.020843	/	0.002751	/
Carbazole						
Hexane	298.15	0.000139	0.000134	/	0.034532	/
Heptane	298.15	0.000173	0.000174	/	0.006936	/
Octane	298.15	0.000198	0.000205	/	0.035859	/
cyclohexane	298.15	0.000180	0.000248	/	0.376111	/
cyclooctane	298.15	0.000309	0.000225	/	0.272492	/
Benzène	307.10	0.005400	0.005393	/	0.001241	/
AARD moyenne					0.071077	0.722338

Les prédictions observées sur les systèmes contenant de l'azote sont assez acceptables dans le cas de la méthode de contribution de groupes développée. Pour ce qui est du modèle UNIFAC, elles ne permettent pas d'estimer la composition d'équilibre de phase S-L pour sept systèmes considérés. Les figures ci dessous montrent que les écarts absolus enregistrés avec la méthode développée sont globalement plus faibles que ceux calculés par le biais de la méthode prédictive UNIFAC.

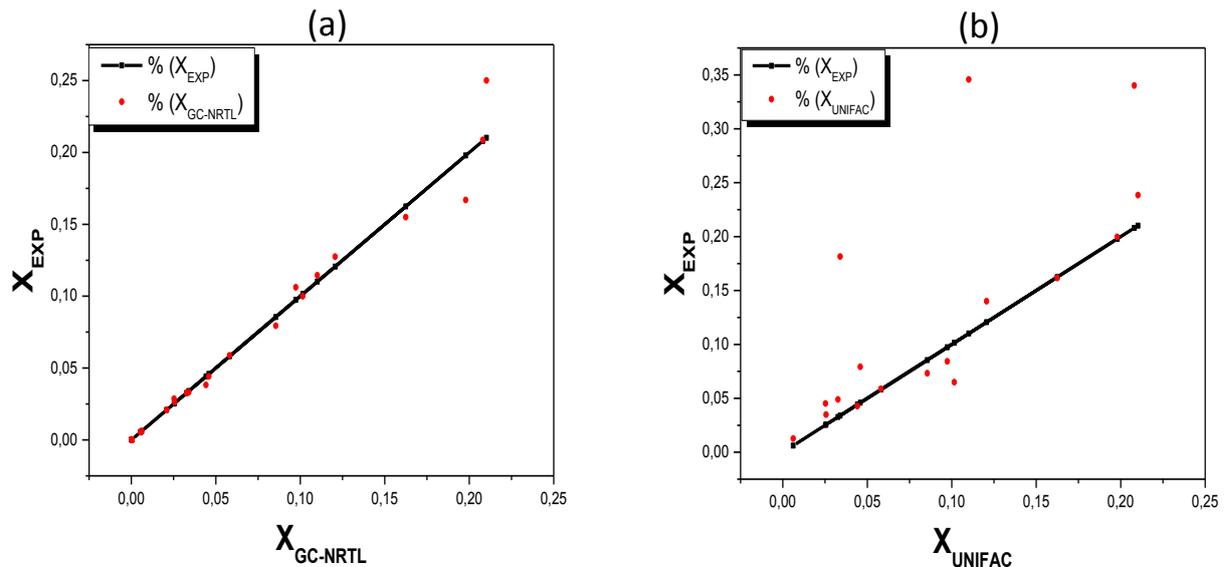


Figure IV.6 : Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par GC-NRTL modifié (a), UNIFAC(b), pour les systèmes azotés.

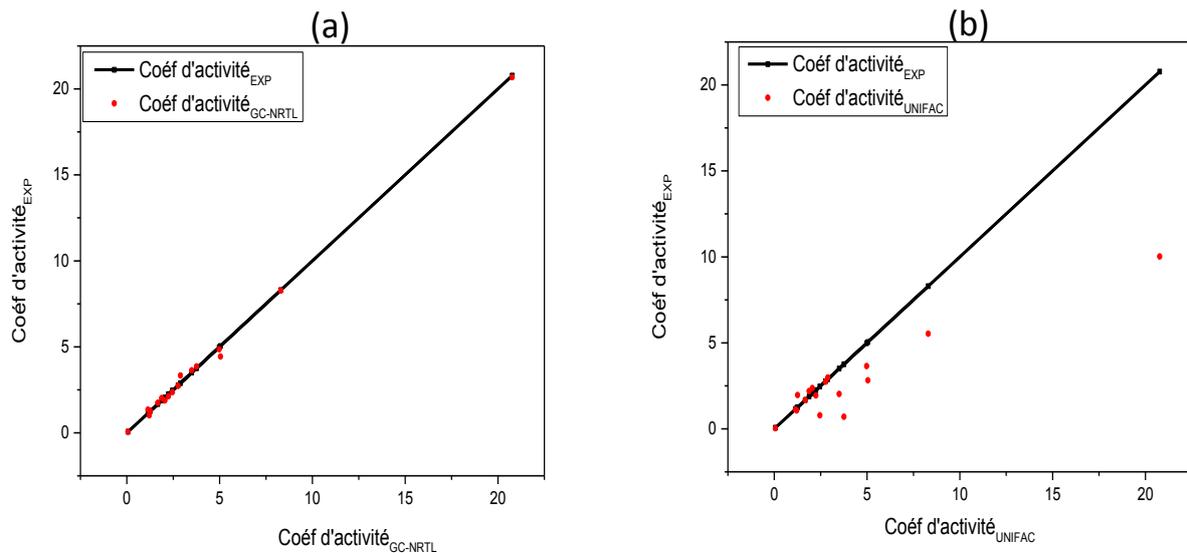


Figure IV.7 : Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentaux et calculés par GC-NRTL MODIFIÉ (a), UNIFAC(b), pour les systèmes Azotés.

Tableau IV.7 : Solubilités expérimentales et calculées en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes Azotés et oxygénés.

SOLVANTS	T(K)	X_{EXP}	$X_{GC-NRTL}$	X_{UNIFAC}	AARD	
					GC-NRTL $_{mod}$	UNIFAC
<u>3-Nitro acide benzoïque</u>						
Cyclohexane	298.15	0.000340	0.000349	0.000358	0.00046	0.052353
Benzène	298.15	0.008240	0.008300	0.006452	0.00078	0.216990
DIBUTYL ETHER	298.15	0.034600	0.034700	0.003160	0.00009	0.908671
Méthanol	298.15	0.211000	0.214000	0.080450	0.000086	0.618720
Ethanol	298.15	0.175000	0.170000	0.036580	0.000013	0.790971
butyl acétate	298.15	0.108000	0.107000	0.014020	0.0000107	0.870185
<u>Acénaphène</u>						
N-méthyl formamide	298.15	0.014580	0.014593	0.095180	0.000898	5.528121
<u>Fluoranthène</u>						
N-N diméthyl formamide	298.15	0.179700	0.179889	0.081410	0.001054	0.546967
N-N diméthyl acetamide	298.15	0.237000	0.187052	0.076830	0.210753	0.675823
<u>Fluorène</u>						
N-N diméthyl acetamide	304.8	0.170200	0.198222	0.137900	0.164640	0.189777
<u>Naphtalène</u>						
N-N diméthyl formamide	298.05	0.281400	0.282794	0.255300	0.004952	0.092751
<u>Phénanthrène</u>						
N-N diméthyl acetamide	298.4	0.303200	0.309283	0.226400	0.020061	0.253298
<u>Acide Benzoïque</u>						
N-méthyl formamide	298.15	0.342800	0.346395	0.340200	0.010488	0.007585
Formamide	298.15	0.152500	0.151924	/	0.003780	/
N-N diméthyl formamide	298.15	0.490900	0.474708	0.201900	0.032985	0.588715
<u>4-Hydroxyacide benzoïque</u>						
N-méthyl formamide	298.15	0.102500	0.101711	0.495300	0.007699	3.832195
N-N diméthyl acetamide	298.15	0.235400	0.232241	0.070000	0.013422	0.702634
N-N diméthyl formamide	298.15	0.213700	0.216509	0.033060	0.013146	0.845297
<u>P-acide toluïque</u>						
N-N diméthyl acetamide	295.65	0.176700	0.176670	0.066680	0.000170	0.622637
N-N diméthyl formamide	298.75	0.130900	0.134492	0.139000	0.027442	0.061879
<u>Methyl-P-hydroxybenzoate</u>						
N-méthyl formamide	298.15	0.298100	0.302308	0.185200	0.014115	0.378732
N-N diméthyle acetamide	298.15	0.541800	0.548464	0.058010	0.012299	0.892931
N-N diéthyl formamide	298.15	0.490700	0.509013	0.069860	0.037321	0.857632
N-N diméthyl formamide	298.15	0.460500	0.418409	0.083320	0.091402	0.819066
N-N diéthyl acetamide	298.15	0.529900	0.535054	0.049670	0.009727	0.906265
formamide	298.15	0.076500	0.076436	/	0.000834	/
AARD moyenne					0.023396	0.849320

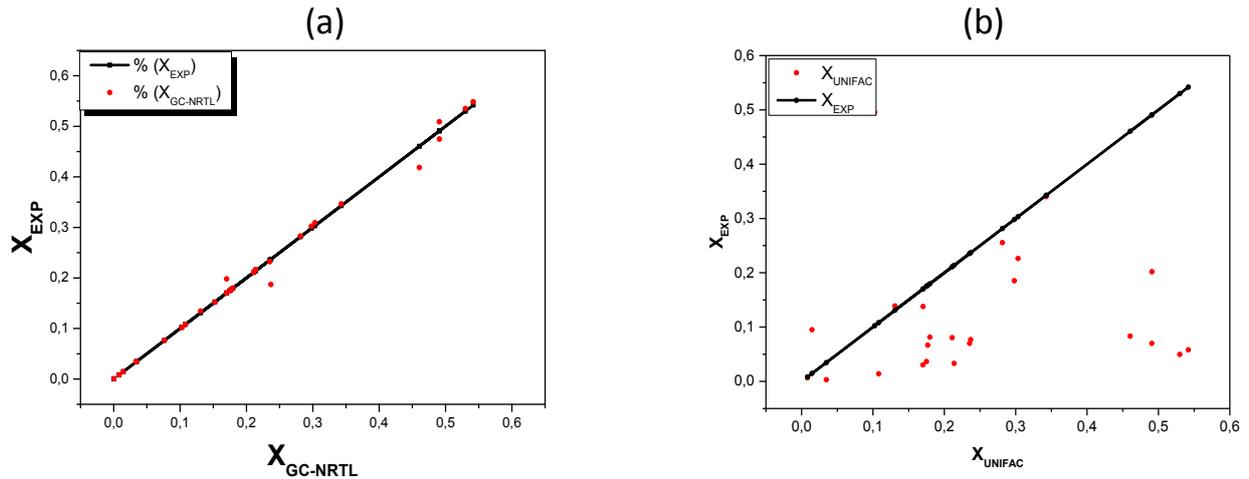


Figure IV.8 : Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par GC-NRTL modifié (a), UNIFAC(b), pour les systèmes azotés et oxygénés.

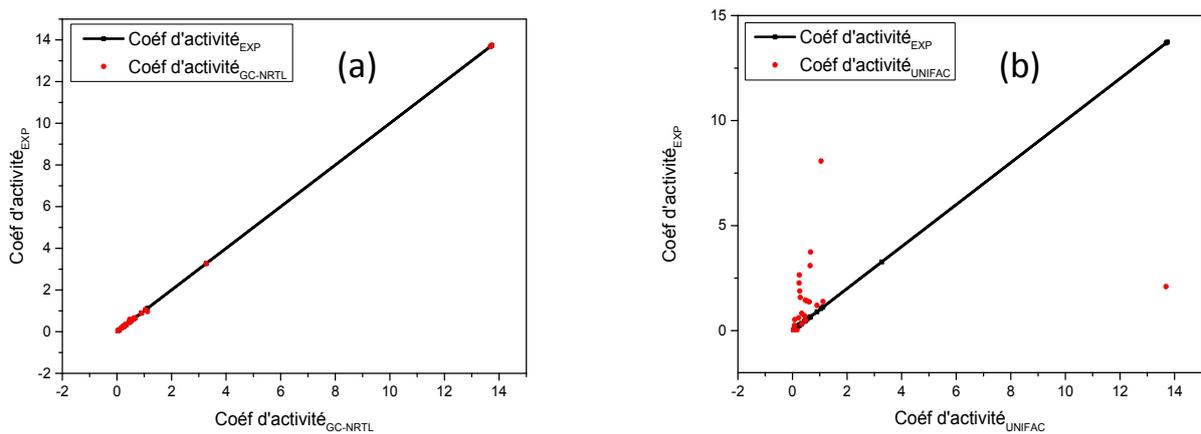


Figure IV.9 : Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentaux et calculés par GC-NRTL modifié (a), UNIFAC(b), pour les systèmes azotés et oxygénés.

Un bon regroupement des points autour des bissectrices concernant la méthode GC-NRTL modifié est constaté, par contre, pour le modèle UNIFAC la majorité des points sont assez éloignés de la bissectrice.

Tableau IV.8 : Solubilités expérimentales et calculées en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes Chlorés.

SOLVANTS	T(K)	X _{EXP}	X _{GC-NRTL}	X _{UNIFAC}	AARD	
					GC-NRTL modifié	UNIFAC
<u>Acénaphène</u>						
Tétrachlorométhane	298.85	0.150900	0.171490	0.158000	0.120063	0.047051
Dichloroéthane	296.85	0.158700	0.172520	0.138500	0.080104	0.127284
Tétrachloroéthane	301.25	0.159900	0.187116	0.263200	0.145450	0.646029
Trichlorométhane	293.55	0.163600	0.162138	0.213900	0.009019	0.307457
Trichloroéthane	297.45	0.175200	0.189900	0.199300	0.306935	0.137557
<u>Anthracène</u>						
Dichlorométhane	298.15	0.009387	0.009361	0.023930	0.002748	1.549270
Trichlorométhane	298.15	0.010840	0.010231	0.021720	0.056190	1.003690
1-Chlorohexanel	298.15	0.007177	0.003961	0.005249	0.448042	0.268636
Chlorobenzène	298.15	0.009962	0.008610	0.009848	0.135766	0.011443
<u>Fluoranthène</u>						
Trichlorométhane	298.15	0.142600	0.131368	0.151600	0.078769	0.063114
Tétrachlorométhane	298.15	0.081570	0.074488	0.062430	0.086822	0.234645
Dichloroéthane	298.15	0.126800	0.109093	0.089920	0.139646	0.290852
1-Chlorobutane	298.15	0.113300	0.124769	0.065320	0.091924	0.423477
1-Chlorohexane	298.15	0.131500	0.121940	0.052880	0.072698	0.597871
1-Chlorooctane	298.15	0.136700	0.107372	0.046380	0.214541	0.660717
Chlorocyclohexane	298.15	0.115900	0.122141	0.063550	0.051093	0.451682
<u>Fluorène</u>						
Trichlorométhane	298.00	0.131800	0.149332	0.321300	0.117402	1.437785
<u>Naphtalène</u>						
Trichlorométhane	296.55	0.304400	0.256756	0.246700	0.156519	0.189553
Tétrachlorométhane	298.65	0.262500	0.189115	0.277200	0.279564	0.056000
1.2-Dichloroéthane	298.55	0.319900	0.289810	0.302300	0.094059	0.055017
Trichloroéthane	298.55	0.287400	0.238891	0.384300	0.168786	0.337161
Tétrachloroéthane	297.95	0.228800	0.290970	0.364300	0.213665	0.592220
1.2-Dichlorobenzène	295.65	0.341500	0.283971	0.240800	0.168459	0.294876
<u>Phénanthrène</u>						
Tétrachlorométhane	298.15	0.126200	0.152461	0.127000	0.208093	0.006339
<u>Pyrène</u>						
1-Chlorohexane	299.15	0.075570	0.126146	0.046340	0.400933	0.386794
1-Chlorooctane	299.15	0.086010	0.108836	0.068880	0.265389	0.199163
Chlorocyclohexane	298.15	0.066250	0.064976	0.023620	0.019230	0.643472

Hexa chlorobenzène						
Hexane		0.002620	0.002815	0.002749	0.069206	0.049237
Heptane		0.003140	0.003557	0.002737	0.117283	0.128344
Octane		0.003710	0.004083	0.002758	0.091377	0.256604
Nonane		0.004100	0.004478	0.002800	0.084413	0.317073
Décane		0.004600	0.004788	0.003245	0.039345	0.294565
Hexadécane	298.15	0.006810	0.006070	0.003873	0.108722	0.431278
Cyclohexane		0.002650	0.003438	0.003802	0.229248	0.434792
DICHLOROETHANE		0.002860	0.047893	0.026320	0.045033	8.202797
CHLOROBUTANE		0.003830	0.004425	0.012210	0.155300	2.187990
CHLOROHEXANE		0.005080	0.005651	0.008353	0.112441	0.644291
CHLOROOCETANE		0.006060	0.005873	0.006873	0.030842	0.134158
CHLOROCYCLOHEXANE		0.006100	0.004677	0.010000	0.233279	0.639344
3-nitro. 4-chloro acid benzoïque						
Cyclohexane	303.15	0.000022	0.000039	/	0.435233	/
3.4- dichloro acid benzoïque						
Benzène	303.15	0.000734	0.000923	/	0.205112	/
Cyclohexane	303.15	0.000058	0.000010	/	0.830450	/
4-chloro acide benzoïque						
Benzène		0.000489	0.000328	/	0.329448	/
Cyclohexane		0.000072	0.000853	/	0.915709	/
Hexa chlorobenzène						
Méthanol	298.15	0.00009020	0.000090	0.000910	0.000000	21.500000
Ethanol	298.15	0.000236	0.000232	0.001173	0.015678	16.762500
Propanol	298.15	0.000398	0.003961	0.006527	0.899530	3.013200
T-butanol	298.15	0.000517	0.000517	0.002080	0.000387	9.451300
2-pentanol	298.15	0.00086	0.000860	0.002925	0.000233	6.722000
Hexanol	298.15	0.00144	0.001717	0.003431	0.161230	5.730000
Heptanol	298.15	0.0019	0.002032	0.003915	0.064961	5.023400
Octanol	298.15	0.00238	0.002329	0.004371	0.021303	4.498900
Décanol	298.15	0.0038	0.002883	0.005216	0.241211	3.770000
Methyl acétate	298.15	0.00148	0.001333	0.015540	0.099392	1.264800
Ethyl acétate	298.15	0.00211	0.002971	0.023030	0.289682	0.853900
Butyl acétate	298.15	0.00365	0.002809	0.026470	0.230329	0.742700
Dibutyl éther	298.15	0.0044	0.004398	0.006628	0.000409	2.966000
MTBE	298.15	0.0032	0.003199	0.009245	0.000188	2.127100
4-chloro acide benzoïque						
méthanol	298.15	0.00823	0.008231	0.003243	0.000061	1.275100
T-butanol	298.15	0.02021	0.020214	0.001816	0.000178	2.276700
AARD moyenne					0.169819	2.049404

Un manque de données dans la banque des paramètres d'interaction de groupes du modèle UNIFAC est noté. Les résultats sont peu précis contrairement à ceux par le modèle GC-NRTL modifié où les écarts calculés par rapport aux valeurs expérimentales sont faibles.

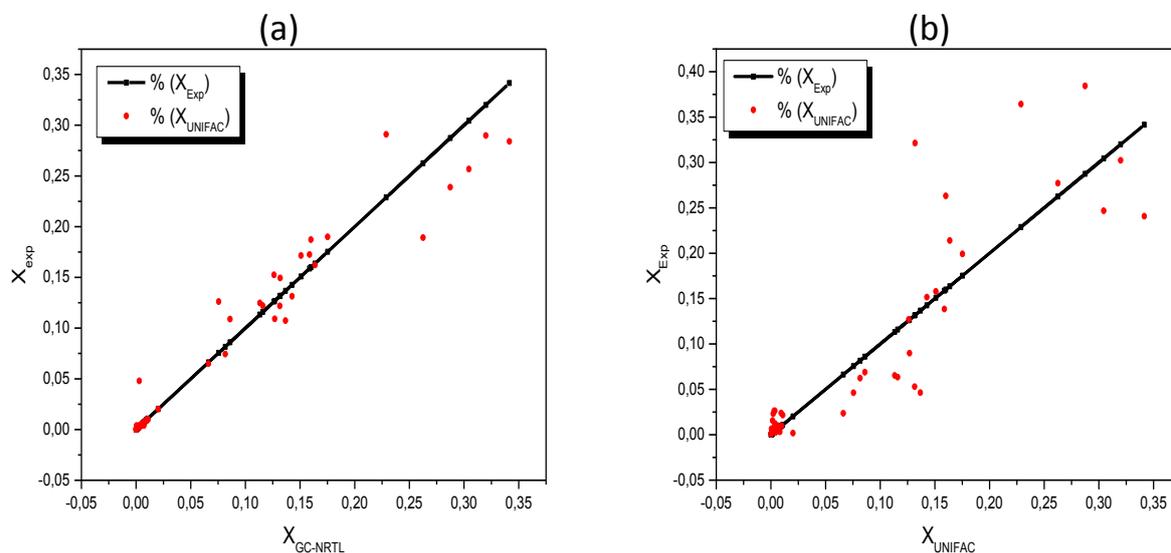


Figure IV.10 : Comparaison globale des solubilités expérimentales et calculées par GC-NRTL modifié (a), UNIFAC(b), pour les systèmes Chlorés.

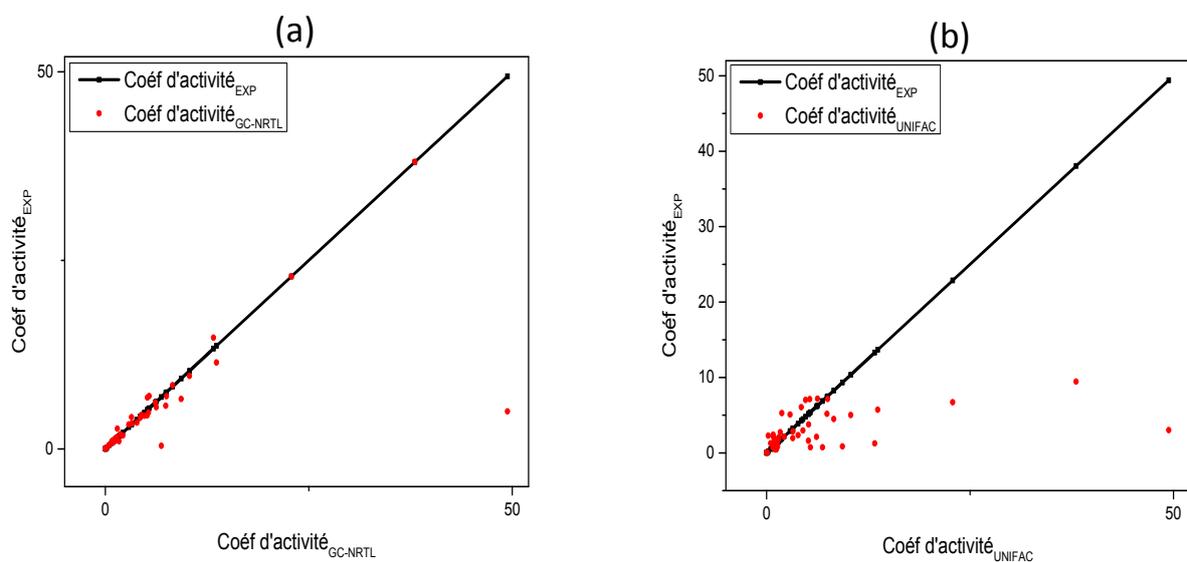


Figure IV.11 : Comparaison globale des coefficients d'activités expérimentaux et calculés par GC-NRTL modifié (a), UNIFAC(b), pour les systèmes Chlorés.

Les histogrammes ci-dessous représentent la comparaison des écarts calculés pour les deux modèles pour tous les types de systèmes S-L testés.

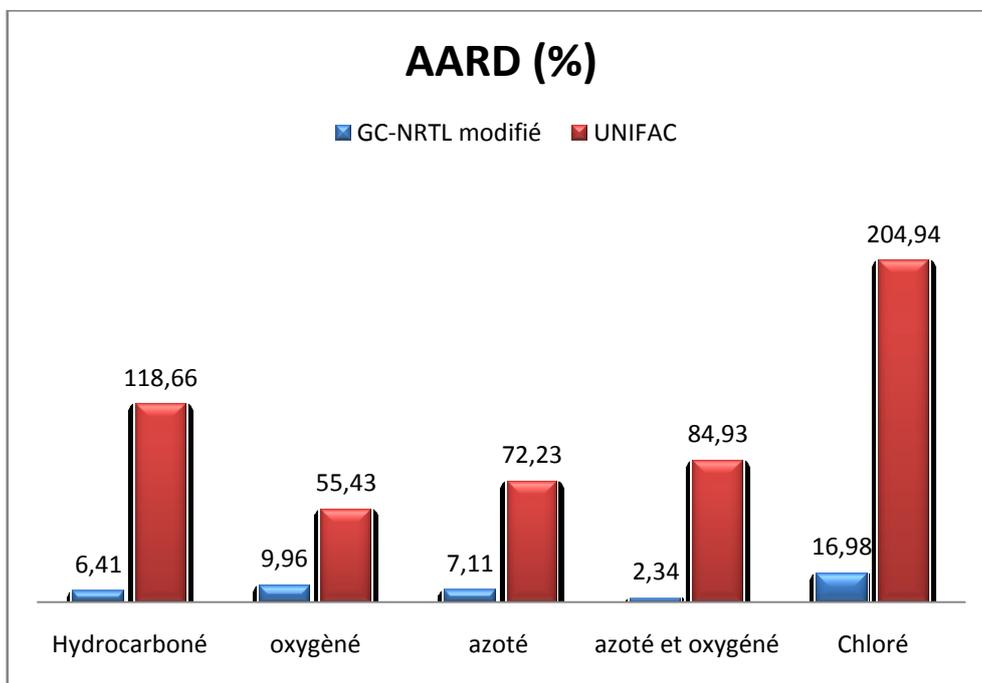


Figure IV.12 : Ecarts relatifs des solubilités calculées par GC-NRTL modifié et UNIFAC pour tous les types de systèmes

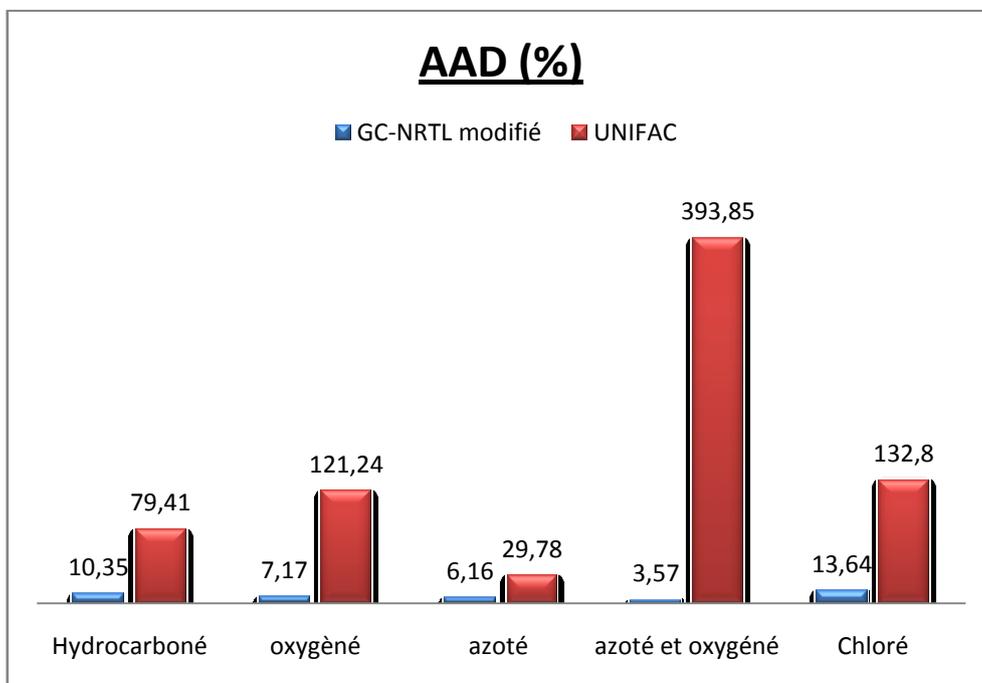


Figure IV.13 : Ecarts absolus des coefficients d'activités calculés par GC-NRTL modifié et UNIFAC pour tous les types de système.

IV. 3 Validation du modèle GC-NRTL modifié

Comme déjà signalé, pour pouvoir bien tester le caractère prédictif du modèle développé, la composition pour des systèmes solide-liquide pour des systèmes n'ayant pas été inclus ou ayant été volontairement exclus dans les bases de données, doit être prédite avec une précision raisonnable.

Les paramètres du modèle GC-NRTL modifié étant déterminés, il est possible de comparer les résultats obtenus par le modèle aux données expérimentales de ces systèmes.

Compte tenu du nombre de systèmes binaires et de points expérimentaux traités, les résultats seront présentés numériquement puis ils seront illustrés graphiquement.

IV.3.1 Résultats numériques

Les solubilités expérimentales et calculées dans différents systèmes, ainsi que les déviations absolues des deux modèles GC-NRTL modifié et UNIFAC sont regroupées dans les tableaux ci-dessous.

Tableau IV.9 : Solubilités expérimentales [9] et calculées du Naphtalène dans le propanone.

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL modifié}	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
303	0.2681	0.2300	0.3667	3.81	9.86
308.1	0.3073	0.2876	0.4065	1.97	9.92
313.05	0.3606	0.3517	0.4463	0.89	8.57
318.15	0.4175	0.418	0.4918	0.05	7.43
323.05	0.4741	0.4828	0.5401	0.87	6.6
AAD moyenne (%)				2.8685	9.1271

Tableau IV.10 : Solubilités expérimentales [10] et calculées du Naphtalène dans l'acide acétique.

T (K)	X_{exp}	$X_{GC-NRTL \text{ modifié}}$	X_{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
288.75	0.0836	0.05587	0.05146	2.773	3.214
296.65	0.1097	0.0951	0.07066	1.46	3.904
302.15	0.136	0.1358	0.08955	0.02	4.645
309.65	0.185	0.2128	0.1266	2.78	5.84
318.35	0.26	0.3296	0.1927	6.96	6.73
323.55	0.327	0.417	0.2554	9	7.16
332.75	0.508	0.59	0.4382	8.2	6.98
338.05	0.646	0.6883	0.5847	4.23	6.13
341.45	0.737	0.7475	0.6814	1.05	5.56
348.25	0.9	0.8625	0.8506	3.75	4.94
AAD moyenne (%)				4.0223	5.5103

Tableau IV.11 : Solubilités expérimentales [9] et calculées du Naphtalène dans le tetrahydrofurane

T (K)	X_{exp}	$X_{GC-NRTL \text{ modifié}}$	X_{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
284.35	0.2726	0.259	0.1091	1.36	16.35
288.25	0.2918	0.2759	0.1259	1.59	16.59
293.25	0.3242	0.2966	0.1523	2.76	17.19
298	0.3516	0.3244	0.1803	2.72	17.13
303.2	0.3849	0.354	0.2163	3.09	16.86
308.19	0.4284	0.3857	0.2567	4.27	17.17
313.25	0.4685	0.4253	0.3081	4.32	16.04
318.35	0.5102	0.4708	0.3634	3.94	14.68
323.2	0.5657	0.5181	0.4282	4.76	13.75
328.21	0.5999	0.5754	0.4922	2.45	10.77
333.22	0.6292	0.6383	0.5601	0.91	6.91
AAD moyenne (%)				2.68416667	14.9040833

Tableau IV.12 : Solubilités expérimentales [10] et calculées du Naphtalène dans dans l'aniline.

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL modifié}	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
283.75	0.1012	0.1005	0.2062	0.07	10.5
286.05	0.109	0.1093	0.2199	0.03	11.09
295.15	0.1537	0.1545	0.2799	0.08	12.62
303.05	0.208	0.2087	0.34	0.07	13.2
310.55	0.277	0.2771	0.4042	0.01	12.72
323.95	0.449	0.4464	0.538	0.26	8.9
333.95	0.626	0.6095	0.6566	1.65	3.06
338.55	0.713	0.6892	0.7181	2.38	0.51
347.55	0.881	0.8476	0.8529	3.34	2.81
AAD moyenne (%)				0.7988	8.385

Tableau IV.13 : Solubilités expérimentales [11] et calculées du Naphtalène dans Le dichlorobenzène.

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL modifié}	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
350.75	0.953	0.9061	0.9049	4.69	4.81
347.95	0.9209	0.8603	0.8571	6.06	6.38
343.55	0.8432	0.7948	0.7828	4.84	6.04
339.65	0.7958	0.74	0.7209	5.58	7.49
335.05	0.7311	0.6815	0.6508	4.96	8.03
331.35	0.6843	0.6374	0.5978	4.69	8.65
326.65	0.626	0.5856	0.5347	4.04	9.13
320.15	0.559	0.5185	0.4561	4.05	10.29
312.35	0.4831	0.4461	0.3733	3.7	10.98
306.25	0.4228	0.3956	0.3164	2.72	10.64
AAD moyenne (%)				4.58363636	7.96181818

Tableau IV.14 : Solubilités expérimentales [12] et calculées du Phénanthrène dans le dichlorobenzène.

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL modifié}	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
369.15	0.9571	0.9718	0.9724	1.47	1.53
366.95	0.9255	0.9403	0.9421	1.48	1.66
365.65	0.909	0.9219	0.9246	1.29	1.56
359.85	0.8374	0.8413	0.8497	0.39	1.23
358.65	0.8163	0.8246	0.8352	0.83	1.89
352.95	0.7458	0.7487	0.7677	0.29	2.19
350.65	0.7182	0.719	0.7417	0.08	2.35
349.95	0.7023	0.7093	0.7344	0.7	3.21
343.65	0.638	0.6324	0.6665	0.56	2.85
336.05	0.559	0.5456	0.5903	1.34	3.13
331.05	0.5111	0.4928	0.5427	1.83	3.16
323.75	0.4464	0.4221	0.4765	2.43	3.01
319.55	0.4092	0.3844	0.4397	2.48	3.05
313.45	0.3583	0.334	0.3878	2.43	2.95
311.65	0.3444	0.3202	0.3729	2.42	2.85
306.75	0.306	0.2844	0.3327	2.16	2.67
AAD moyenne (%)				1.30941176	2.31705882

Tableau IV.15 : Solubilités expérimentales [13] et calculées de l'acide benzoïque dans l'acide acétique.

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL modifié}	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
303.05	0.166	0.176	0.179	1	1.3
307.55	0.188	0.1964	0.2131	0.84	2.51
312.15	0.211	0.219	0.2492	0.8	3.82
318.35	0.237	0.2521	0.299	1.51	6.2
323.15	0.266	0.2804	0.3387	1.44	7.27
AAD moyenne (%)				1.02857143	3.23571429

Tableau IV.16 : Solubilités expérimentales [14] et calculées de l'acide Salicylique dans l'acide acétique.

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL modifié}	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
293.15	0.0484	0.04745	0.06092	1.905	36.08
298.15	0.0549	0.05782	0.07557	1.292	50.08
303.15	0.0625	0.06896	0.08411	2.646	67.86
308.15	0.0711	0.0815	0.09688	3.04	89.77
313.15	0.0805	0.1154	0.1239	3.49	4.34
318.15	0.0918	0.1308	0.1557	3.9	6.39
323.15	0.104	0.1477	0.1914	4.37	8.74
AAD moyenne (%)				2.60333333	32.2544444

Tableau IV.17 : Solubilités expérimentales [14] et calculées de l'acide salicylique dans le propanone

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL modifié}	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
293	0.168	0.2021	0.4658	3.41	29.78
298	0.179	0.2106	0.4683	3.16	28.93
303	0.192	0.2178	0.4684	2.58	27.64
308	0.202	0.2335	0.4818	3.15	27.98
AAD moyenne (%)				3.52333333	29.455

Tableau IV.18 : Solubilités expérimentales [15] et calculées de Paracétamol dans l'eau.

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL modifié}	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
293.15	0,00152	0,00151391	0,001221	0,00401	0,19671
298.15	0,00177	0,001761113	0,001493	0,00502	0,15650
303.15	0,00207	0,002078903	0,001806	0,00430	0,12754
308.15	0,00252	0,00259	0,002121	0,02778	0,15833
313.15	0,00297	0,002961	0,002493	0,00303	0,16061
318.15	0,00337	0,00327	0,002806	0,02967	0,16736
AAD moyenne (%)				0,01230	0,16117

Tableau IV.19 : Solubilités expérimentales [16] et calculées de l'acide acétique dans le benzène.

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL MODIFIÉ}	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
273.67965	0.15415	0.09552	0.2976	5.863	14.345
270.67869	0.24756	0.2049	0.3212	4.266	7.364
267.0082	0.35463	0.3274	0.3481	2.723	0.653
264.42571	0.41756	0.3813	0.3605	3.626	5.706
265.84847	0.46171	0.4388	0.3953	2.291	6.641
267.25928	0.50927	0.4967	0.4343	1.257	7.497
271.18085	0.6078	0.6163	0.5334	0.85	7.44
275.25784	0.70976	0.7248	0.6481	1.504	6.166
278.76095	0.79293	0.8047	0.7491	1.177	4.383
283.67487	0.9	0.9011	0.8816	0.11	1.84
286.9269	0.96805	0.9583	0.9558	0.975	1.225
289.42571	1	0.999	0.999	0.1	0.1
AAD moyenne(%)				1.93547692	6.909230769

Tableau IV.20 : Solubilités expérimentales [17] et calculées du Phénol dans le benzène

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL MODIFIÉ}	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
273,51568	0,18868	0,16642	0,2887	2,226	10,002
271,44366	0,25828	0,2015	0,3273	5,678	6,902
268,83031	0,34084	0,35005	0,3553	0,921	1,446
268,06497	0,37156	0,3698	0,3635	0,176	0,806
270,13698	0,3897	0,3921	0,3858	0,24	0,39
273,25434	0,43376	0,4424	0,4268	0,864	0,696
284,82777	0,59332	0,5579	0,5812	3,542	1,212
294,59051	0,75326	0,7683	0,7195	1,504	3,376
301,08656	0,86913	0,8956	0,8105	2,647	5,863
314,62	1,00574	0,992	0,992	1,374	1,374
AAD moyenne(%)				1,78808333	4,09833333

Tableau IV.21 : Solubilités expérimentales [18] et calculées du Naphtalène dans le phénol

T (K)	X _{exp}	AAD (%)			
		X _{GC-NRTL} MODIFIÉ	X _{UNIFAC}	GC-NRTL modifié	UNIFAC
315.74	0.109	0.082	0.03958	2.7	6.942
309.47	0.1798	0.1168	0.05111	6.3	12.869
303.24	0.2235	0.1316	0.05369	9.19	16.981
303.25	0.291	0.1407	0.07649	15.03	21.451
309.47	0.3436	0.2575	0.1146	8.61	33.214
315.74	0.4016	0.3519	0.1759	14.97	22.57
325.13	0.4999	0.399	0.303	10.09	19.69
326.62	0.5323	0.43	0.3401	10.23	19.22
344.88	0.7664	0.7573	0.7241	0.91	4.23
350.89	0.87	0.86	0.8685	1	0.15
356.39	0.989	0.9703	0.9869	1.87	0.21
357.14	0.99	0.9828	0.989	0.72	0.1
357.53	1	0.9941	0.9933	0.59	0.67
AAD moyenne (%)				5.950714286	11.4402143

Tableau IV.22 . : Solubilités expérimentales [19] et calculées de l'acénaphène dans le dichlorobenzène

T (K)	X _{exp}	AAD (%)			
		X _{GC-NRTL} MODIFIÉ	X _{UNIFAC}	GC-NRTL modifié	UNIFAC
359.75	0.8881	0.8725	0.8767	1.56	1.14
357.85	0.8602	0.8363	0.8428	2.39	1.74
355.15	0.818	0.7845	0.7957	3.35	2.23
350.75	0.7525	0.7011	0.7222	5.14	3.03
348.15	0.7149	0.6524	0.6806	6.25	3.43
343.35	0.6551	0.5674	0.6084	8.77	4.67
320.35	0.4252	0.2422	0.3354	18.3	8.98
307.85	0.2942	0.1134	0.2294	18.08	6.48
316.95	0.1551	0.05599	0.2716	9.911	11.65
320.25	0.1063	0.03537	0.2865	7.093	18.02
323.25	0.0572	0.019	0.2986	3.82	24.14
326.15	0	0.0067	0.307	0.67	30.7
AAD moyenne (%)				3.90609091	5.306363636

Tableau IV.23 : : Solubilités expérimentales [20] et calculées du diaminopropane dans l'acétontrile .

T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL} MODIFIÉ	X _{UNIFAC}	AAD (%)	
				GC-NRTL modifié	UNIFAC
227.93063	0.03778	0.0342	0.1619	0.358	12.412
225.93765	0.07449	0.0884	0.1468	1.391	7.231
223.86702	0.1093	0.1177	0.1324	0.84	2.31
221.61522	0.1391	0.1246	0.118	1.45	2.11
224.22938	0.14411	0.1359	0.1349	0.821	0.921
226.84355	0.1608	0.1534	0.154	0.74	0.68
229.5483	0.17391	0.1726	0.1761	0.131	0.219
232.88719	0.21874	0.2124	0.2081	0.634	1.064
235.0484	0.23876	0.2381	0.2314	0.066	0.736
239.37083	0.2936	0.3051	0.2863	1.15	0.73
242.07559	0.34009	0.3592	0.3281	1.911	1.199
243.79679	0.3966	0.4059	0.3613	0.93	3.53
245.68624	0.43808	0.4522	0.3993	1.412	3.878
246.86391	0.47623	0.4858	0.4272	0.957	4.903
249.2063	0.5344	0.5504	0.4856	1.6	4.88
250.55221	0.58257	0.5921	0.5265	0.953	5.607
252.99814	0.64384	0.666	0.6021	2.216	4.174
254.7064	0.69701	0.7218	0.664	2.479	3.301
255.96172	0.74016	0.7644	0.7142	2.424	2.596
257.32057	0.78332	0.8115	0.7703	2.818	1.302
258.84765	0.85317	0.8671	0.8432	1.393	0.997
260.11591	0.90467	0.9139	0.9019	0.923	0.277
261.47476	0.95283	0.9652	0.9618	1.237	0.897
262.36772	0.99765	0.9999	0.999	0.225	0.135
AAD moyenne (%)				1.16236	3.36596

Tableau IV.24 : Solubilités expérimentales [20] et calculées de l'hexylamine dans l'acétrontrile .

T (K)	X _{exp}	AAD (%)			
		X _{GC-NRTL} MODIFIÉ	X _{UNIFAC}	GC-NRTL modifié	UNIFAC
229.35322	0.01931	0.0091	0.1822	1.021	16.289
228.64306	0.03349	0.0412	0.1845	0.771	15.101
228.28432	0.03979	0.0566	0.1848	1.681	14.501
228.74555	0.04766	0.0746	0.1946	2.694	14.694
230.2757	0.05531	0.0915	0.2166	3.619	16.129
232.4135	0.06948	0.1172	0.2533	4.772	18.382
235.37861	0.10075	0.1583	0.3211	5.755	22.035
237.67017	0.12595	0.1917	0.382	6.575	25.605
238.4389	0.15092	0.2177	0.4169	6.678	26.598
239.66155	0.18556	0.2593	0.4694	7.374	28.384
240.47421	0.21526	0.2963	0.5092	8.104	29.394
240.9867	0.24675	0.3332	0.5417	8.645	29.495
241.74811	0.28432	0.3807	0.5825	9.638	29.818
242.51684	0.32819	0.4348	0.6243	10.661	29.611
243.02933	0.38151	0.4896	0.6576	10.809	27.609
243.432	0.4364	0.5377	0.6824	10.13	24.6
244.55947	0.49579	0.6031	0.7277	10.731	23.191
244.96214	0.52886	0.6314	0.7435	10.254	21.464
245.47463	0.5806	0.669	0.7618	8.84	18.12
245.98711	0.63864	0.7049	0.7771	6.626	13.846
246.54353	0.68724	0.7366	0.7934	4.936	10.616
246.90227	0.72008	0.7562	0.8032	3.612	8.312
247.41476	0.7671	0.7829	0.8171	1.58	5
248.02242	0.81097	0.8117	0.8355	0.073	2.453
248.68866	0.85956	0.8427	0.8566	1.686	0.296
249.70631	0.89398	0.8873	0.8958	0.668	0.182
250.27005	0.92862	0.9131	0.9171	1.552	1.152
251.23646	0.96619	0.9573	0.9582	0.889	0.799
252.11268	1	0.9982	0.9981	0.18	0.19
AAD moyenne(%)				5.19151724	16.3402069

Les résultats montrés dans les tableaux ci-dessus indiquent clairement que le modèle GC-NRTL modifié est un modèle prédictif précis. A titre de comparaison, l'utilisation du modèle UNIFAC sur l'ensemble des systèmes conduit à une déviation (AAD) de 11.33%. L'utilisation du modèle GC-NRTL modifié permet d'obtenir des résultats quasiment six fois meilleurs en ce qui concerne la prévision des équilibres solide-liquide. Ceci est confirmé dans la section suivante.

IV.3.2 Illustrations graphiques

Le tracé des diagrammes de phases permet de se faire une idée plus concrète sur la qualité des résultats obtenus. Les résultats obtenus sont montrés pour des systèmes binaires et comparés aux données expérimentales tirées de la littérature. Il est noté que les données expérimentales ne sont disponibles que pour une seule branche pour les systèmes considérés où les diagrammes de phases sont à eutectique.

Les diagrammes de phase de ces systèmes sont généralement très bien représentés par le modèle GC-NRTL modifié. Les figures ci-dessous représentent dix diagrammes de phase.

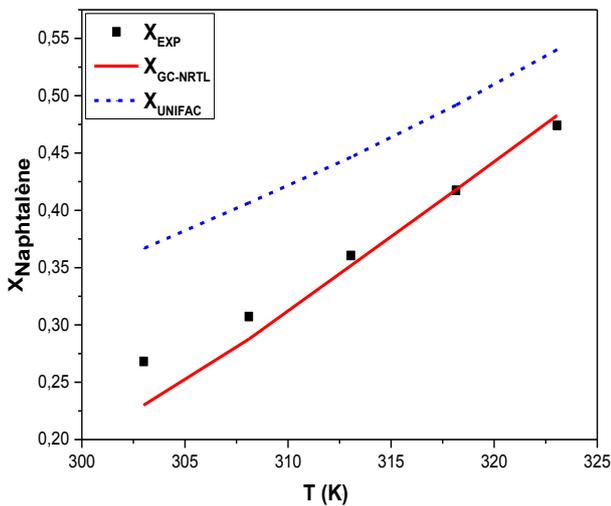


Figure IV.14 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Naphtalène-propanone*

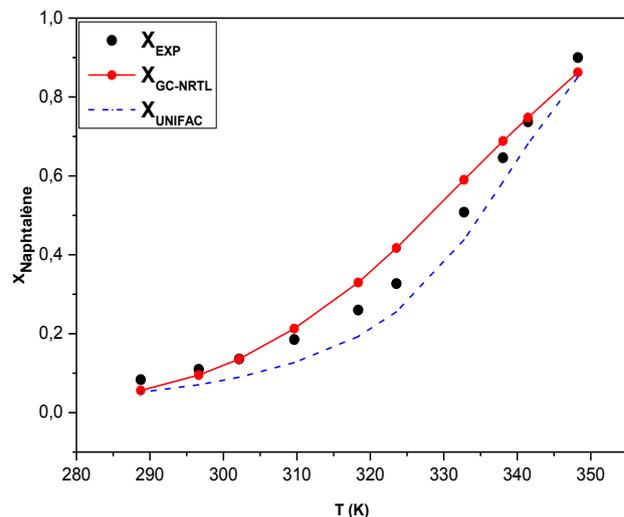


Figure IV.15 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Naphtalène-acide acétique*

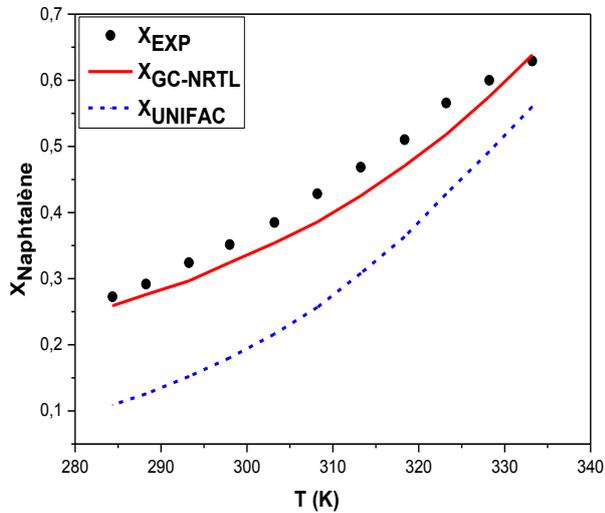


Figure IV.16 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Naphtalène-tetrahydrofurane*

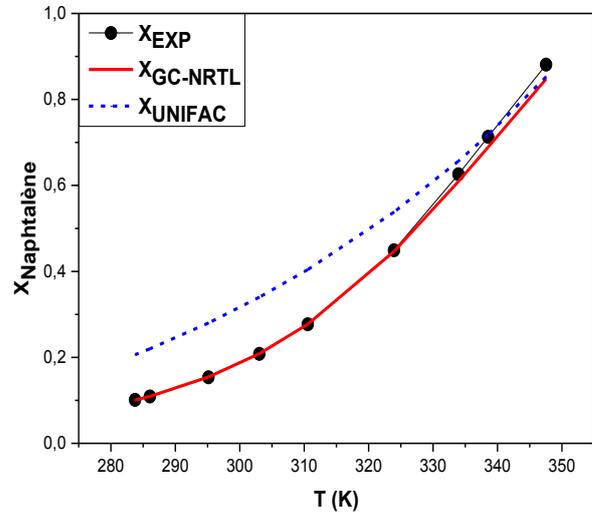


Figure IV.17 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Naphtalène - aniline*

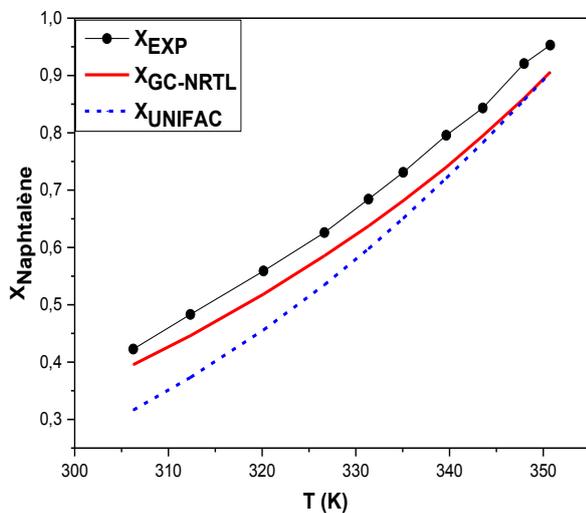


Figure IV.18 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Naphtalène-dichlorobenzène*

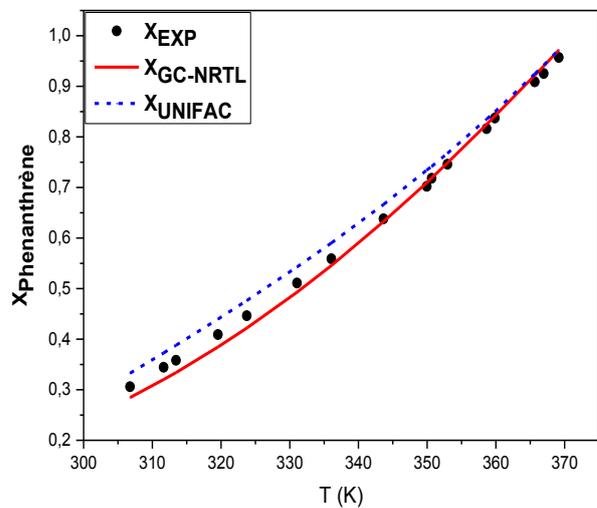


Figure IV.19 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Phenanthrène-dichlorobenzène*

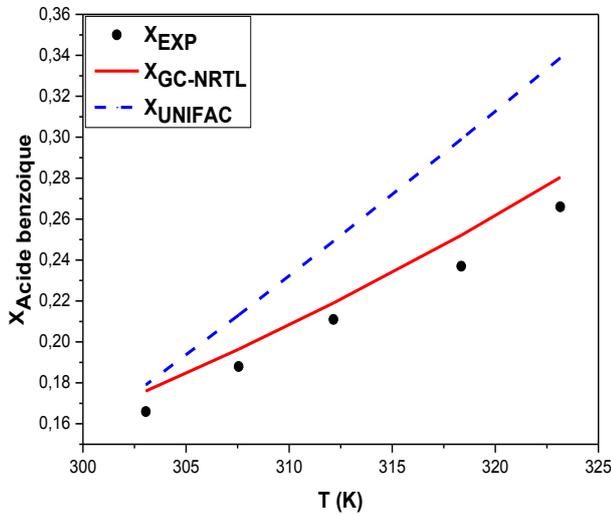


Figure IV.20 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Acide benzoïque-acide acétique*

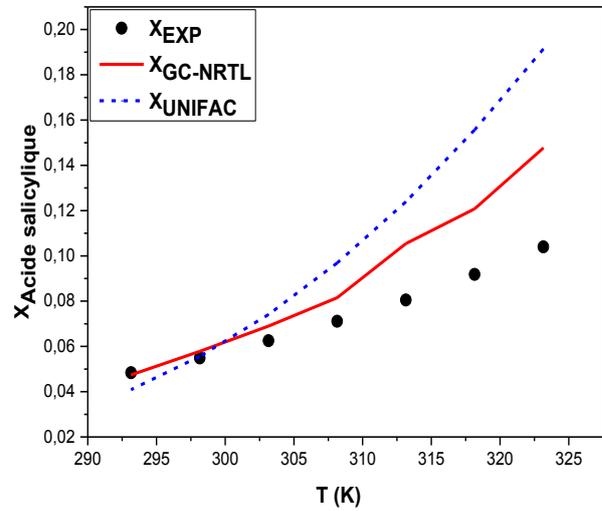


Figure IV.21 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Acide salicylique-acide acétique*

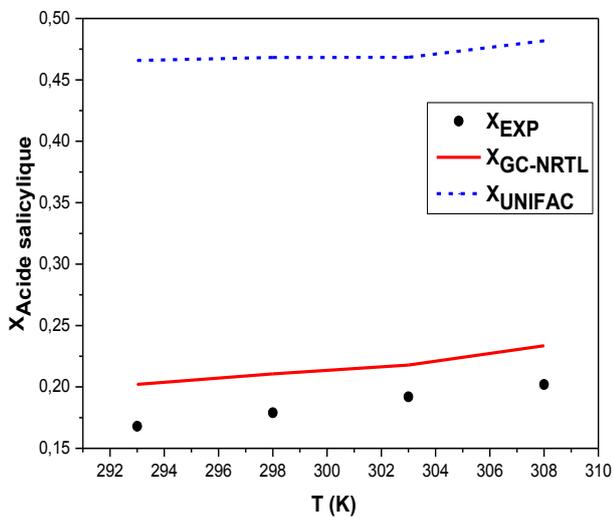


Figure IV.22 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Acide salicylique-propanone*

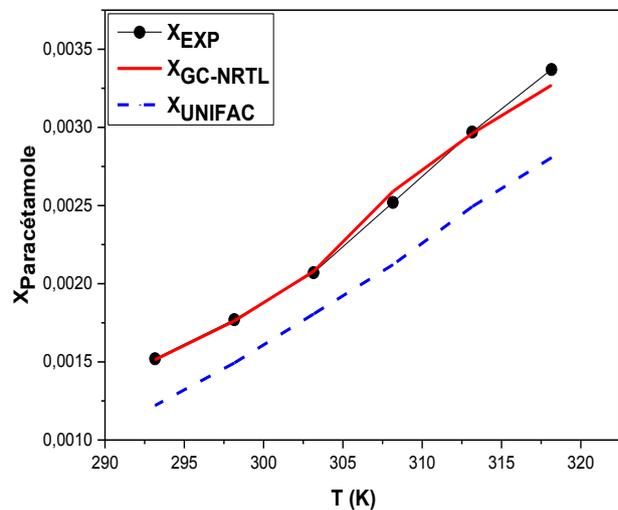


Figure IV.23 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Paracétamol-Eau*

Il est aussi constaté que la présence d'un eutectique dans quelques systèmes n'influence pas sur la qualité des résultats. Les systèmes présentant un eutectique sont bien représentés par le modèle GC-NRTL modifié. Ceci est confirmé par les figures suivantes.

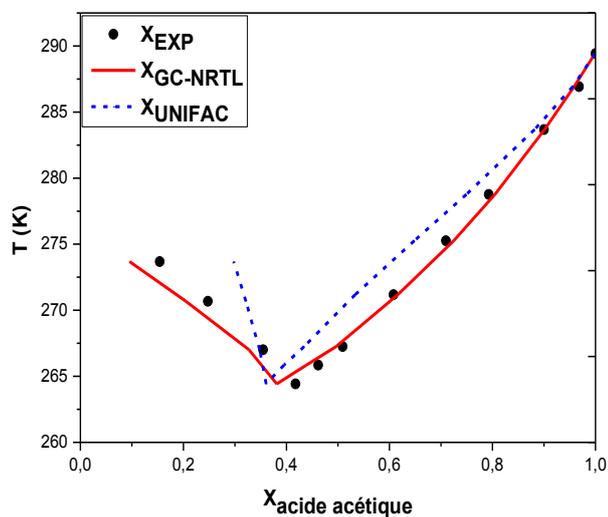


Figure IV.24 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Acide acétique-Benzène*

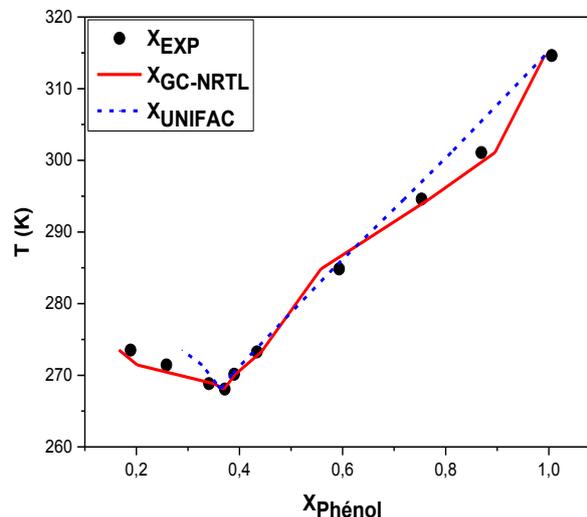


Figure IV.25 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Phénol - Benzène*

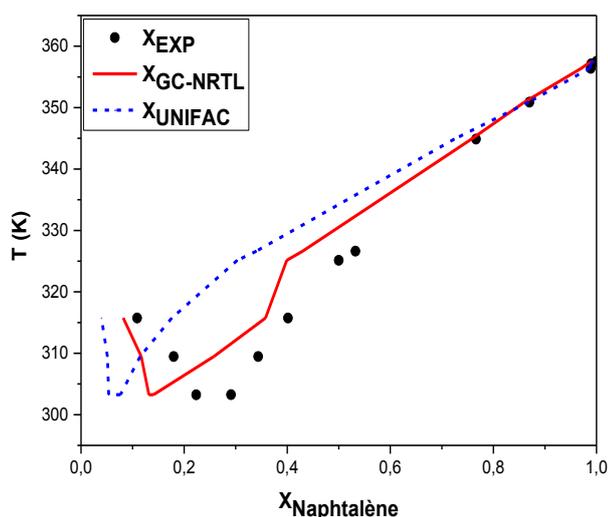


Figure IV.26 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Naphtalène - Phénol*

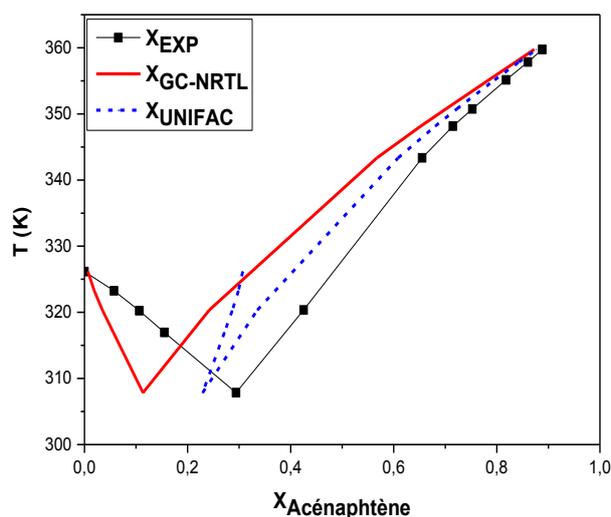


Figure IV.27 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système *Acénaphène - dichlorobenzène*

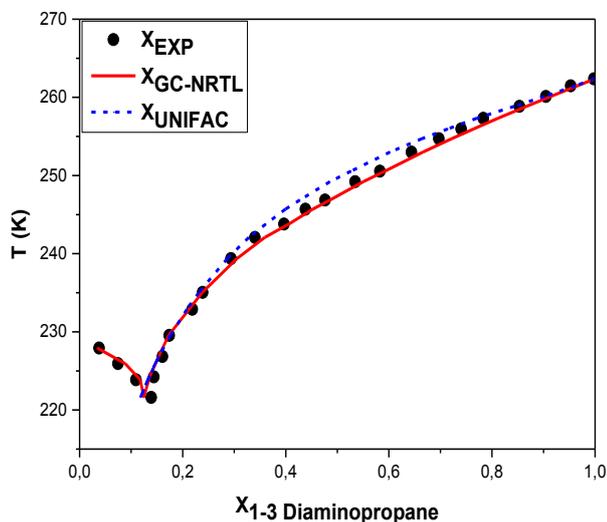


Figure IV.28 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système **1,3 Diaminopropane – Acétonitrile**

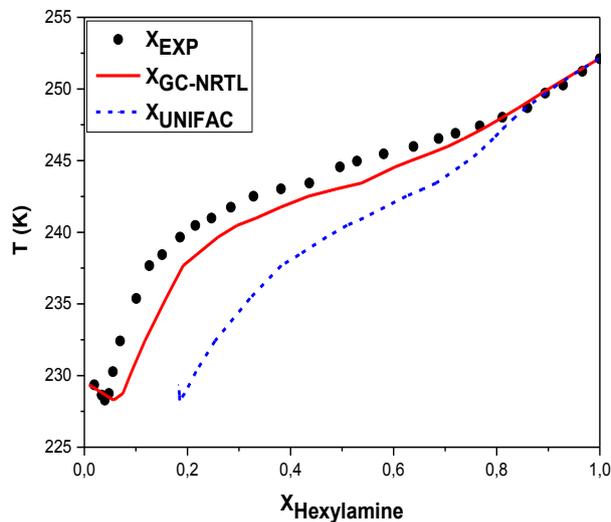


Figure IV.29 Comparaison des solubilités expérimentales et calculées du système **Hexylamine - Acétonitrile**

IV .4 Interprétation générale des résultats

Les systèmes binaires considérés dans les bases de données sont globalement assez bien représentés par le modèle GC-NRTL modifié. En comparant les résultats obtenus par ce dernier à ceux obtenus par le modèle UNIFAC, il est constaté qu'il conduit à de meilleurs résultats. Pour tester la validité du modèle, les diagrammes de phase solide-liquide pour des systèmes qui ne sont pas présents dans la base de données ont été prédits, reproduisant avec une très bonne précision le point eutectique même, qui est généralement difficile à déterminer par calcul. Ceci peut être considéré comme un facteur très encourageant qui peut ouvrir des perspectives très intéressantes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1].Nielsen T.L., Abildskov J., Harper P.M., Papaconomou I., Gani R., “The CAPEC Database”. *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1041 (2001).
- [2].Marrero J., and Abildskov J., “*Solubility and Related Properties of Large Comple Chemicals*”, Vol. XV, Part 1: Organic Soultres Ranging from C4 to C40, DECHEMA Chemistry Data Series (2003).
- [3].Abildskov J., “*Solubility and Related Properties of Large Comple Chemicals*”, Vol. XV, Part 2: Organic Soultres Ranging from C2 to C41, DECHEMA Chemistry Data Series (2005).
- [4].Samuel Yalkowsky, Yan He, Parijat Jain, *Handbook of aqueous solubility data of pharmaceutical*, 2nd Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, 2010
- [5].Nielsen T. L, Abildskov J, Harper P.M, Gani R, *J.Chem. Eng. Data*, 46, 2001, 1041-1042
- [6].Marrero.J, Gani R, *Fluid phase Equilibria*, 183, 2001, 183-208
- [7].Marrero.J, Gani R, *Ind. Eng. Chem. Res*, 41, 2002, 6623-6633
- [8].. Moudjari.Y, Louaer W., Meniai A-H., “*Modeling of Solid-Liquid Equilibria Using a Group Contribution Based NRTL Equation.*” *Chemical Engineering Transactions (CET)*,43, (2015), 1867-1872.
- [9]. Q.-S. Li, Z.-M. Yi, M.-G. Su, and X.-F. Sun, *J. Chem. Eng. Data* 53, 2701 (2008).
- [10]. Ward H.L, *J.Phys. Chem*, 1926, 30, 1316-1333
- [11]. D. Wei and K. Jin, *J. Chem. Thermodyn.* 41, 145 (2009).
- [12]. DongweiWei , *Solid + liquid equilibria of(phenanthrene + dichlorobenzenes*, *Thermochimica Acta* 479 (2008) 32–36
- [13]. Baptiste B, Sébastien T, Béatrice B, “*An evaluation of thermodynamic models for the prediction of drug and drug like molecule solubility in organic solvents* “, *Fluid Phas Equilibria*, 309, (2011), 36-52.
- [14]. NORDSTROM, F. L. et RASMUSON, A. C. (2006). *Solubility and melting properties of salicylic acid. Journal Of Chemical And Engineering Data*, 51(5):1668–1671.
- [15]. GRANBERG, R. et RASMUSON, A. (1999). *Solubility of paracetamol in pure solvents. Journal Of Chemical And Engineering Data*, 44(6):1391–1395.
- [16]. J. G. Gmehling, T. F. Anderson, J. M. Prausnitz, *Solid-Liquid Equilibria using UNIFAC*, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 17 n°4, 1978, 269-273

- [17]. Tsakalotos. D, Guye. P, *J. Chim. Phys*, 8, 340, 1910.
- [18]. K. Bitchikh, *Etude expérimentale et modélisation des équilibres liquide – solide*. Application à différents systèmes, thèse magister U.M.C (2001).
- [19]. Dongwei Wei, Lishuo Wang, Fengchun Yan, Chao Zhang, *Solid–liquid Equilibria of acenaphthene with o-, m-, or p-dichlorobenzene*, *Fluid Phase Equilibria* 291 (2010) 66–70
- [20]. Urszula Domanska , Małgorzata Marciniak, *Experimental (solid + liquid) or (liquid + liquid) phase equilibria of (amine + nitrile) binary mixtures*, *J. Chem. Thermodynamics* 39 (2007) 247–253

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Les équilibres liquide – solide ne sont pas aussi maîtrisés que les équilibres vapeur - liquide ou liquide – liquide. L'absence des paramètres d'interaction moléculaires pour la majorité des systèmes, n'a permis que l'utilisation de méthodes prédictives basées sur le concept de contribution de groupe tel que l'UNIFAC.

Concrètement, le travail effectué peut être décomposé en deux parties:

Dans la première partie, les solubilités du Naproxène et du Triméthoprime dans différents solvants ont été prédites en utilisant la méthode de contribution de groupes UNIFAC et un modèle semi-prédictif NRTL. Ceci a permis d'estimer la capacité de ces deux modèles à prédire ce type d'équilibre.

Cette étude préliminaire a permis de déterminer de nouveaux paramètres d'interaction avec les groupements ACCH_3O et AN existant dans le Naproxène et le Triméthoprime, respectivement. Il serait intéressant de les utiliser pour la prédiction de la solubilité d'autres composés qui seraient constitués des mêmes groupements fonctionnels. Les paramètres d'interaction du modèle NRTL pour les neuf systèmes étudiés ont aussi été déterminés.

D'après les résultats, il a été conclut que le modèle thermodynamique NRTL est un outil très fiable pour le calcul et la prédiction de la solubilité à travers le calcul du coefficient d'activité. Contrairement, au modèle UNIFAC qui ne donne toujours pas de bons résultats. Donc, ce dernier nécessite un développement continu et l'amélioration progressive de ses paramètres d'interaction par l'étude d'un nombre plus important de mélanges, mais surtout sa modification par l'introduction de termes supplémentaires qui puissent rendre compte des effets de proximité, particulièrement importants dans les substances pharmaceutiques complexes. La mise à jour de ses paramètres d'interaction est nécessaire.

De cette première partie, nous retenons les deux principaux facteurs qui empêchent l'utilisation du modèle UNIFAC pour prédire la composition des systèmes d'équilibre liquide-solide :

- Le fait que les paramètres d'interaction de groupes du modèle UNIFAC sont généralement obtenus à partir des données des systèmes liquide-vapeur et liquide-liquide.

- La non disponibilité des paramètres d'interaction de groupes dans la table UNIFAC pour la majorité des systèmes liquide-solide surtout les molécules complexes à usage pharmaceutiques.

Suite à ces deux facteurs limitatifs, ainsi que la très bonne fiabilité du modèle NRTL, la mise en place d'une nouvelle approche basée sur le concept de contribution de groupe a été développée à partir du modèle moléculaire NRTL, en introduisant le terme combinatoire de Flory. Ceci a fait l'objet de la deuxième partie.

La nouvelle approche mise en place a été testée sur 322 systèmes solide-liquide renfermant 45 groupements fonctionnels. Afin de pouvoir prédire les solubilités, 916 paramètres d'interactions entre groupes ont été estimés.

Les solubilités obtenues avec GC.NRTL modifié sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales, ce qui confirme la fiabilité de la nouvelle approche. En comparant les résultats obtenus par le modèle GC-NRTL modifié à ceux obtenus par le modèle UNIFAC, on constate de meilleurs résultats avec GC-NRTL modifié. La validation du modèle a été réalisée en construisant les diagrammes de phase (S-L) pour 16 systèmes qui ne sont pas présents dans la base de données et présentant un eutectique, les résultats sont très satisfaisants et encourageants.

Pour conclure, ce travail nous incite à promouvoir cette étude en examinant des systèmes ternaires. La table des paramètres d'interaction du modèle GC.NRTL modifié devra être complétée pour inclure un plus grand nombre de groupements fonctionnels.

ANNEXES

Table A.1 Décomposition des molécules de soluté pour le modèle GC-NRTL modifié

Type de système	solutés	Formule chimique	Groupements fonctionnels
<u>HC</u>	biphényle	C ₁₂ H ₁₀	10 ACH, 2AC
	Acénaphène	C ₁₂ H ₁₀	6ACH, 4AC, 2(CH ₂)cycl
	Phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀	10ACH, 4AC
	Anthracène	C ₁₄ H ₁₀	10ACH, 4AC
	Naphtalène	C ₁₀ H ₈	8ACH, 2AC
	fluorène	C ₁₃ H ₁₀	8ACH, 4AC, (CH ₂)cycl
	Pyrène	C ₁₆ H ₁₀	10ACH, 6AC
	fluoranthène	C ₁₆ H ₁₀	10ACH, 6AC
	trans-stilbène	C ₁₄ H ₁₂	10 ACH, 2AC, CH=CH
<u>HCO</u>	acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	5 ACH, ACCOOH
	acide salicylique	C ₇ H ₆ O ₃	4ACH, ACOH, ACCOOH
	4-Hydroxy acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	4ACH, ACOH, ACCOOH
	3-méthyl acide benzoïque	C ₈ H ₈ O ₂	4ACH, ACCH ₃ , ACCOOH
	4- Hydroxy acétate phényle	C ₈ H ₁₀ O ₃	4ACH, 2ACCH ₂ , ACOH, COOH
	P- acide anisique	C ₈ H ₈ O ₃	CH ₃ , 4ACH, ACCOOH, ACO
	Anthraquinone	C ₁₂ H ₈ O	8ACH, 2AC, 2ACO
	Naproxène	C ₁₄ H ₁₅ O ₃	2 CH ₃ , 6 ACH, 2AC, ACCH ₂ , COOH, ACO
	Méthyle -4- hydroxybenzoate	C ₈ H ₈ O ₃	CH ₃ , 4ACH, ACOH, ACCOO
	éthyle -4 - hydroxybenzoate	C ₉ H ₁₀ O ₃	CH ₃ , CH ₂ , 4ACH, ACOH, ACCOO
	Propyle -4 - hydroxybenzoate	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	CH ₃ , 2CH ₂ , 4ACH, ACOH, ACCOO
	Phényle acide acétique	C ₈ H ₈ O ₂	5ACH, ACCH ₂ , COOH
acide citrique	C ₆ H ₈ O ₇	2CH ₂ , C, OH, 3COOH	

Table A.1 (suite) Décomposition des molécules de soluté pour le modèle GC-NRTL modifié

Type de système	solutés	Formule chimique	Groupements fonctionnels
<u>CHNO</u>	carbazole	C ₁₂ H ₉ N	8 ACH, 4AC, (NH)cycl
	Acridine	C ₁₃ H ₉ N	9ACH, 4AC, AN
	3-amino acide benzoïque	C ₇ H ₇ NO ₂	4ACH, ACCOOH, ACNH ₂
	4-amino acide benzoïque	C ₇ H ₇ NO ₂	4ACH, ACCOOH, ACNH ₂
	4-diméthylamino acide benzoïque	C ₉ H ₁₁ NO ₂	2CH ₃ , 4ACH, ACCOOH, ACN
	Acetanilide	C ₈ H ₉ NO	CH ₃ , 5ACH, ACNHCO
	Méthyle-p-amino benzoate	C ₈ H ₉ NO ₂	CH ₃ , 4ACH, ACCOO, ACNH ₂
	Ethyle-p-amino benzoate	C ₉ H ₁₁ NO ₂	CH ₃ , CH ₂ , 4ACH, ACCOO, ACNH ₂
	Propyl-p-amino benzoate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	CH ₃ , 2CH ₂ , 4ACH, ACCOO, ACNH ₂
	Butyle-p-amino benzoate	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	CH ₃ , 3CH ₂ , 4ACH, ACCOO, ACNH ₂
	Phenacetin	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	2CH ₃ , CH ₂ , 4ACH, ACO, ACNHCO
	4-Nitro acide benzoïque	C ₇ H ₅ NO ₄	4ACH, ACCOOH, ACNO ₂
	3-Nitro acide benzoïque	C ₇ H ₅ NO ₄	4ACH, ACCOOH, ACNO ₂
	4-aminophenyl acide acétique	C ₈ H ₉ NO ₂	4ACH, ACCH ₂ , COOH, ACNH ₂
	4 – Nitro phénole	C ₆ H ₅ NO ₃	4ACH, ACOH, ACNO ₂
4 – Nitro aniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	4ACH, ACNH ₂ , ACNO ₂	
<u>Chlorés</u>	Hexachlorobenzène	C ₆ Cl ₆	(6 ACCI)
	3-NITRO, 4-CHLORO acide benzoïque	C ₇ H ₄ O ₄ NCl	3ACH, ACCOOH, ACNO ₂ , ACCI
	3,4- DICHLORO ACID acide benzoïque	C ₇ H ₄ O ₂ Cl ₂	3ACH, ACCOOH, 2ACCI
	4-CHLORO acide benzoïque	C ₇ H ₅ O ₂ Cl	4ACH, ACCOOH, ACCI

Table A.2 Décomposition des molécules de solvant pour le modèle GC-NRTL modifié

Type de système	solvant	Formule chimique	Groupements fonctionnels
Aliphatique HC	hexane	C ₆ H ₁₄	2(CH ₃), 4(CH ₂)
	heptane	C ₇ H ₁₆	2(CH ₃), 5(CH ₂)
	octane	C ₈ H ₁₈	2(CH ₃), 6(CH ₂)
	nonane	C ₉ H ₂₀	2(CH ₃), 7(CH ₂)
	decane	C ₁₀ H ₂₂	2(CH ₃), 8(CH ₂)
	undecane	C ₁₁ H ₂₄	2(CH ₃), 9(CH ₂)
	dodecane	C ₁₂ H ₂₆	2(CH ₃), 10(CH ₂)
	hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	2(CH ₃), 14(CH ₂)
Cyclique HC	octadecane	C ₁₈ H ₃₈	2(CH ₃), 16(CH ₂)
	cyclohexane	C ₆ H ₁₂	6(CH ₂)cycl
	cyclooctane	C ₈ H ₁₆	8(CH ₂)cycl
	2,2,4 trimethylpentane methylcyclohexane	C ₈ H ₁₈ C ₇ H ₁₃	5(CH ₃), (CH ₂), (CH), (C) (CH ₃), 5(CH ₂)cycl, (c)cycl
Aromatique HC	Benzene	C ₆ H ₆	6 ACH
	methylbenzene	C ₇ H ₈	5(ACH), (ACCH ₃)
	1,2 dimethylbenzene	C ₈ H ₁₀	4(ACH), 2(ACCH ₃)
	1,3 dimethylbenzene	C ₈ H ₁₀	4(ACH), 2(ACCH ₃)
	ethylebenzene	C ₈ H ₁₀	5ACH, ACCH ₂ , CH ₃
Eau	Eau	H ₂ O	H ₂ O
Acide	acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ , COOH

Table A.2 (suite) Décomposition des molécules de solvant pour le modèle GC-NRTL modifié

Type de système	solvant	Formule chimique	Groupements fonctionnels
Alcool	methanol	CH ₃ OH	CH ₃ OH
	ethanol	C ₂ H ₆ O	CH ₃ , CH ₂ , OH
	1-propanol	C ₃ H ₈ O	CH ₃ , 2CH ₂ , OH
	2-propanol	C ₃ H ₈ O	2CH ₃ , CH, OH
	1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	CH ₃ , 3CH ₂ , OH
	2-butanol	C ₄ H ₁₀ O	2CH ₃ , CH ₂ , CH, OH
	2-methyl -1-propanol	C ₄ H ₁₀ O	2CH ₃ , CH ₂ , CH, OH
	2-methyl -2-propanol	C ₄ H ₁₀ O	3CH ₃ , C, OH
	1-pentanol	C ₅ H ₁₂ O	CH ₃ , 4CH ₂ , OH
	2-pentanol	C ₅ H ₁₂ O	2CH ₃ , 2CH ₂ , CH, OH
	3-methyl -1-butanol	C ₅ H ₁₂ O	2CH ₃ , 2CH ₂ , CH, OH
	2-methyl -2-butanol	C ₅ H ₁₂ O	3CH ₃ , CH ₂ , C, OH
	1-hexanol	C ₆ H ₁₄ O	CH ₃ , 5CH ₂ , OH
	2-methyl-1-pentanol	C ₆ H ₁₄ O	2CH ₃ , 3CH ₂ , CH, OH
	4-methyl-2-pentanol	C ₆ H ₁₄ O	3CH ₃ , CH ₂ , 2CH, OH
	1-heptanol	C ₇ H ₁₆ O	CH ₃ , 6CH ₂ , OH
	1-octanol	C ₈ H ₁₈ O	CH ₃ , 7CH ₂ , OH
	1-decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	CH ₃ , 9CH ₂ , OH
	cyclopentanol	C ₅ H ₁₀ O	4(CH ₂)cycl, (CH)cyc-OH
2-ethyl-1-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	2CH ₃ , 5CH ₂ , CH, OH	
Esters	methyl acetate	C ₃ H ₆ O ₂	CH ₃ , CH ₃ COO
	ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	CH ₃ , CH ₂ , CH ₃ COO
	butyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	CH ₃ , 3CH ₂ , CH ₃ COO

Table A.2 (suite) Décomposition des molécules de solvant pour le modèle GC-NRTL modifié

Type de système	solvant	Formule	Groupements fonctionnels
Cétones	Acetone	C ₂ H ₆ O	CH ₃ CO, CH ₃
	butanone	C ₃ H ₈ O	CH ₃ CO, CH ₃ , CH ₂
	2-butanone	C ₃ H ₆ O	CH ₃ CO, CH ₃ , CH ₂
	cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	(CO)cyc, 5(CH ₂)cyc
	acetophenone	C ₇ H ₈ O	ACCO, 5ACH, CH ₃
Ethers	Diethyl ether	C ₄ H ₁₀ O	(CH ₂ O), 2CH ₃ , CH ₂
	e dibutyl ether	C ₈ H ₁₈ O	(CH ₂ O), 2CH ₃ , 5CH ₂
	disopropyl ether	C ₆ H ₁₄ O	CHO, 4CH ₃ , CH
	disobutyl ether	C ₈ H ₁₈ O ₂	CHO, 4CH ₃ , 2CH ₂ , CH
	MTBE methyl tert-butyl ether	C ₅ H ₁₂ O	CH ₃ O, 3CH ₃ , C
	tetrahydrofurane	C ₄ H ₈ O	(CH ₂ O)cycl, 3(CH ₂)cycl
	1-4 Dioxane	C ₄ H ₈ O	2 (CH ₂ O)cycl, 2(CH ₂)cycl
	Diglyme	C ₆ H ₁₄ O	2(CH ₃ O), CH ₂ O, 3CH ₂
	mono methyl ether acetate	C ₆ H ₁₂ O	CH ₃ O, CHO, CH ₃ CO, CH ₃ , CH ₂
tetrahydropyrané	C ₅ H ₁₀ O	(CH ₂ O)cycl, 4(CH ₂)cycl	
Amine	methylamine	CH ₅ N	CH ₃ , NH ₂
	etyleamine	C ₂ H ₇ N	CH ₃ , CH ₂ , NH ₂
	aniline	C ₆ H ₇ N	5ACH, ACNH ₂
	pyridine	C ₅ H ₅ N	5 ACH, AN
Nitrile	ethanenitrile	C ₂ H ₃ N	CH ₃ CN
	propanenitrile	C ₃ H ₅ N	CH ₃ , CH ₂ CN
	butanenitrile	C ₄ H ₇ N	CH ₃ , CH ₂ , CH ₂ CN
	hexanenitrile	C ₆ H ₁₁ N	CH ₃ , 3CH ₂ , CH ₂ CN
	Benzonitrile	C ₇ H ₅ N	5ACH, ACCN

Table A.2 (suite) Décomposition des molécules de solvant pour le modèle GC-NRTL modifié

Type de système	solvant	Formule	Groupements fonctionnels
AMIDE	N-methyl formamide	C ₂ H ₄ NO	HCONHCH ₃
	N-N dimethyl acetamide	C ₄ H ₉ NO	CH ₃ CON, 2CH ₃
	N-N dimethyl formamide	C ₃ H ₆ NO	HCON, 2CH ₃
	formamide	CH ₃ NO	HCONH ₂
	N-N diethyl formamide	C ₅ H ₁₁ NO	HCON, 2CH ₃ , 2CH ₂
	N-N diethyl acetamide	C ₆ H ₁₃ NO	CH ₃ CON, 2CH ₃ , 2CH ₂
Groupes Chlorés	Tetrachloromethane	CCl ₄	CCL ₄
	Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl	2 CH ₂ CL
	Tetrachloroethene	C ₂ H ₂ Cl ₄	CH ₂ CL + CCL ₃
	Trichloromethane	CHCl ₃	CHCL ₃
	Trichloroethene;	C ₂ H ₃ Cl ₃	CH ₃ + CCL ₃
	Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ CL ₂
	1-Chlorohexane	C ₆ H ₁₃ Cl	CH ₃ + 4 CH ₂ + CH ₂ CL
	Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	5ACH + ACCL
	1-Chlorobutane	C ₄ H ₉ Cl	CH ₃ + 2CH ₂ + CH ₂ CL
	1-Chlorooctane	C ₈ H ₁₇ Cl	CH ₃ + 6 CH ₂ + CH ₂ CL
	Chlorocyclohexane	C ₆ H ₁₂ Cl	5 (CH ₂)cycl + (CH ₂)cycl- CL
	1,2-Dichloroethane	C ₂ H ₂ Cl	2 CH ₂ CL
	1,2-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl	4ACH + 2 ACCL

Table B.1 Paramètres de surface R_k et de volume Q_k des groupes

Numéro	Groupes	R_k	Q_k
1	CH ₃	0.9011	0.848
2	CH ₂	0.6744	0.54
3	(CH ₂)cycl	0.6744	0.54
4	CH	0.4469	0.228
5	C	0.2196	0
6	ACH	0.5313	0.4
7	ACCH ₃	1.2663	0.968
8	ACCH ₂	1.0396	0.66
9	AC	0.3652	0.12
10	CH=CH	1.9394	1.6080
11	CH ₃ OH	1.4311	1.432
12	OH	1	1.2
13	H ₂ O	0.92	1.4
14	ACCOOH	1.6664	1.344
15	ACOH	0.8952	0.68

Table B.1 (*suite*) Paramètres de surface R_k et de volume Q_k des groupes

Numéro	Groupes	R_k	Q_k
16	COOH	1.3013	1.224
18	CH ₂ COO	1.6764	1.4200
19	ACCOO	1.3672	1
20	CH ₃ CO	1.6724	1.4880
21	(CO)cycl	0.3652	0.084
22	ACCO	1.1365	0.724
23	CH ₃ O	1.145	1.088
24	CH ₂ O	0.9183	0.78
25	CHO	0.6908	0.468
26	(CH ₂ O)cycl	0.9183	1.100
27	CH ₃ CN	1.8701	1.724
28	CH ₂ CN	1.6434	1.416
29	ACNH ₂	0.3428	0.092
30	AN	0.506	0.212
31	ACCN	1.3342	0.996

Table B.1 (*suite*) Paramètres de surface R_k et de volume Q_k des groupes

Numéro	Groupes	R_k	Q_k
32	NH ₂	0.6948	0.696
34	ACNO ₂	1.4199	1.1040
35	HCONH ₂	1.76755	1.64
36	HCONH	1.5306	1.344
37	HCON	1.29365	1.038
43	CHCl ₃	2.87	2.41
44	CCl ₃	2.6401	2.184
45	CCl ₄	3.39	2.91

Table B.2 Paramètres d'interaction entre groupes du modèle GC-NRTL modifié

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,0000	217,9510	757,7240	-153,5740	-10,1750	-62,4010	-0,3280	-1180,8520	153,7830	1017,4840
2	119,2940	0,000	107,8620	4159,7250	-1873,8620	51,2780	8908,2030	-890,0820	164,4210	633,1300
3	-226,7400	-102,8900	0,0000	-2551,5460	660,7240	98,8820	1581,8280	1611,9150	-142,9460	-837,6000
4	1072,1310	-189,5530	-111,5280	0,0000	-61,9060	-702,5380	432,1370	-779,3490	1113,3920	-789,6620
5	128,8660	265,0790	1435,3440	1087,0300	0,000	-824,8770	-4377,3410	4334,3060	-293,5480	1833,6600
6	441,4640	-92,8440	-93,9410	1458,4640	-348,8890	0,000	301,8140	-230,1960	320,6370	-1430,0680
7	1812,0260	1241,3420	499,6240	-519,6650	3943,6760	-567,7060	0,000	336,0010	15,8110	1729,8990
8	-917,3390	-67,0150	231,7680	2578,8460	771,8030	294,6050	332,8370	0,000	-1676,0710	-397,3190
9	-165,3220	-321,6860	-102,9100	-515,6450	-242,3770	-675,7480	-27,0710	132,9440	0,000	-1579,7270
10	-345,3680	-363,3310	-660,6730	-168,8120	-1416,3300	446,4420	-2105,6420	5483,2610	-135,4350	0,0000
11	-13,1980	185,4520	118,9920	62,2150	88,7900	-259,5980	-329,8850	-747,0513	-86,7290	/
12	5844,2024	42940,0071	-681,5522	-7162,8244	-1101,5302	266,2160	500,6853	1424,2221	-566,6280	/
13	1673,4423	/	290,9692	/	/	911,0625	537,252132	3035,2425	-195,6211	/
14	406,4691	1090,2395	-276,0994	/	-2636,938	3060,9187	1144,2079	674,4019	-5980,0074	/
15	267,4328	588,7519	357,7656	/	/	-150,8983	-70,4885	1203,7977	1022,5241	/
16	1426,7095	2168,5920	-199,3226	/	/	-164,4256	690,3503	1691,2732	-239,6876	/
17	-689,2751	-941,1371	1812,6746	-2176,9795	7941,434	-1251,2212	-767,5963	9168,2494	-917,2067	/
18	-2634,0493	-876,9383	970,9827	20127,6295	/	2654,6592	4228,9787	-3845,0068	4209,6782	/
19	2274,0925	1478,9727	11703,0003	11067,7303	/	2413,4207	-6026,1888	4210,7839	3064,1595	/
20	8339,395	-328,020	7707,802	/	/	16212,173	/	1431,228	-106,187	/
21	-344,605	-7592,626	-475,991	/	/	-497,005	/	-1850,733	962,104	/
22	-1586,931	-4335,62116	5908,350	/	/	1132,348	/	-5046,369	-659,407	/
23	99,6808	1097,7955	465,7999	287,0893	518,771	-489,6401	-871,4702	/	1899,1590	/
24	453,9041	1094,0823	-389,5998	5077,3874	5131,448	2488,9177	32,5390	/	-254,7107	/
25	949,3512	-368,8809	2405,7049	1655,9669	/	1962,9887	3055,0777	/	1586,0847	/

Table B.2 (*suite*) Paramètres d'interaction entre groupes du modèle GC-NRTL modifié

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
26	5,1113	2708,6000	1196,8264	-3787,5732	/	-356,7726	2573,8394	/	34,7279	/
26	2735,170	-87,132	2131,338	/	/	-85,840	/	/	-418,110	/
28	242,107	-306,325	3434,093	/	/	-323,715	/	/	-151,125	/
29	-6106,703	528,729	6431,427	/	/	-803,533	/	/	9524,157	/
30	-1964,104	4043,109	3126,189	/	/	17016,526	/	/	2478,837	/
31	821,745	-7655,158	-1513,910	/	/	4693,267	/	/	12924,415	/
32	72077.90	-2530,330	/	/	/	/	/	/	/	/
33	12191,083	1324,127	7253,780	/	/	4812,861	/	/	11875,768	/
34	811,8691	69,9458	-1025,8357	4053,4878	/	-1807,9045	/	/	/	/
35	2454,514981	-2120,011	2658,256	/	/	-63,369	-1237,743	/	6454,491	/
36	663,2420255	6868,557	2864,388	/	/	-943,095	9363,983	/	635,991	/
37	-1116,214	1489,937	3223,604	/	/	-1446,409	-999,527	/	-1409,199	/
38	1255,317	5355,137	2249,068	/	/	-83,204	-1565,808	/	6523,473	/
39	376,3335131	1692,47427	676,023553	15357,658	13962,206	-310,4312682	/	/	1171,065477	/
40	3056,824132	934,3846695	263,3649005	/	/	1657,807343	/	/	18,68966859	/
41	-169,1653445	4036,84276	698,9479374	/	/	1662,057798	/	/	843,8814788	/
42	4094,413868	2761,014937	1213,769853	/	/	-252,4781642	/	/	1638,654955	/
43	1472,64743	1027,031357	2409,572975	/	/	-298,3884164	/	/	365,3504026	/
44	3454,62674	3066,182633	665,2473986	/	/	3949,446345	/	/	-130,5199604	/
45	720,8055764	3202,617796	520,5742669	/	/	1502,843655	/	/	1478,5421	/

Table B.2 (suite) Paramètres d'interaction entre groupes du modèle GC-NRTL modifié

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	184,7210	-1639,3003	3765.9090	1325,4493	1676,4745	1309,1660	7896,3900	1285,0188	803,710	-2791,552
2	12,4000	18854,9615	/	1740,9144	862,6144	1639,5050	5154,9362	-1907,5654	3503,316	1689,972
3	57,2100	2739,0417	0.03566	-194,2378	3746,9777	525,0658	578,6570	-6756,5763	-6159,863	-2476,735
4	211,0180	-35455,7102	/	/	/	/	1472,5117	-58582,0452	2281,413	/
5	25,6840	53183,3510	/	6167,939	/	/	-17089,402	/	/	/
6	456,9750	-1228,7168	-533.2805	1046,8339	2228,7403	552,4364	1119,7244	8989,2755	4395,601	-2524,688
7	135,0600	-2175,3101	13759.0429	-16,8882	666,2762	837,6103	1950,3151	1379,1500	-6182,276	/
8	47,2490	528,4562	-1304.4963	597,3140	1582,7649	-36,0000	4559,1344	-1198,8901	188,039	-409,296
9	-189,6790	3060,5122	2.2786	5616,0468	1228,6494	1458,7991	175,7014	6898,9095	-840,905	-2288,060
11	0,0000	/	/	1732,0978	-597,4923	1534,5992	/	/	/	/
12	/	0,0000	/	-742,1387	-553,3329	1275,6679	/	/	/	/
13	/	/	/	994.8179	-558.072	/	/	/	/	-902.2283
14	1918,4674	7140,9117	574.133	0,0000	1187,7964	1111,1616	-3092,8439	3826,6528	3385,836	-3719,241
15	1869,9977	-1246,1893	1061.2801	27,6699	0,0000	-150,2154	-332,9997	-3531,7786	2509,159	-4073,692
16	47,2507	528,4563	/	1102,8729	875,9099	0,0000	-325,2426	2160,0158	-3036,104	-7,636
17	/	/	/	42,7310	12551,8989	7253,3522	0,0000	-3591,2367	601,693	/
18	/	/	/	381,9954	-1449,0952	1845,5728	413,2661	0,0000	-2036,556	/
19	/	/	/	-2396,4275	200,3349	-52,4036	1699,7583	-1359,2188	0,000	/
20	/	/	-1191.0326	1150,965	1908,528	1489,990	/	/	/	0,0000

Table B.2 (suite) Paramètres d'interaction entre groupes du modèle GC-NRTL modifié

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	/	/	/	-891,960	25548,833	-12901,340	/	/	/	14139,945
22	/	/	/	-8264,934	-4578,989	7230,244	/	/	/	-7079,108
23	-21732,607	19726,484	/	1633,0575	229,1621	/	-1998,345	/	/	/
24	-2738,5522	53404,4838	/	3324,8542	3752,2597	/	/	/	/	/
25	/	/	/	2709,5464	2314,8366	/	/	/	/	/
26	/	/	/	1362,1421	665,9319	/	/	/	/	/
29	3519,4847	/	1175,7639	-1403,732	/	/	/	/	/	-853,1622
34	13150,4012	4334,4659	/	-1997,8909	/	/	-1059,3865	/	/	-505,6033
35	/	/	/	862,089	-109,014	/	/	/	713,782	/
36	/	/	/	1609,984	603,832	/	/	/	5582,252	/
37	/	/	/	833,398	2382,226	/	/	/	2047,453	/
38	/	/	/	2379,029	-2194,763	/	/	/	337,187	/
39	-1097,594	19416,10654	/	-887,478918	/	/	5887,687	/	/	/
40	/	/	/	-2379,96419	/	/	/	/	/	/
41	/	/	/	411,3203952	/	/	/	/	/	/
42	/	/	/	-4112,872246	/	/	/	/	/	/
43	/	/	/	2222,682256	/	/	/	/	/	/
44	/	/	/	-7298,328623	/	/	/	/	/	/
45	/	/	/	391,8043861	/	/	/	/	/	/

Table B.2 (suite) Paramètres d'interaction entre groupes du modèle GC-NRTL modifié

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	-2977,705	-2718,088	1856,2261	2993,5012	223,8096	-1436,0953	8019,579	413,378	5107,028	306,379
2	2421,398	416,3692554	1033,1963	-411,2344	318,4102	2379,8404	-812,899	658,454	1383,822	-1317,321
3	466,352	4283,580	1177,3645	1734,8787	1473,5673	-398,0713	1283,509	3,440	4508,094	1039,800
4	/	/	902,4526	-2130,7277	-1810,2073	1139,3409	/	/	/	/
5	/	/	1033,567	3781,833	/	/	/	/	/	/
6	231,022	29062,148	392,4201	-322,5287	2993,5595	2,0260	260,371	6849,259	255,143	1414,093
7	/	/	1360,5718	901,5907	294,8232	1438,0757	/	/	/	/
8	-3520,260	-1343,159	/	/	/	/	/	/	/	/
9	-317,522	2375,798	603,5795	1469,8511	2846,3997	978,1803	10146,516	87,643	4288,463	1382,608
10	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
11	/	/	22255,906	/	/	/	/	/	/	/
12	/	/	8879,122	/	/	/	/	/	/	/
13	/	/	/	/	/	/	/	/	270.9016	/
14	411,907	-11316,290	1667,7471	-1691,1623	4445,8004	1002,9088	/	/	1354.3867	/
15	-3608,893	-1333,043	-252,7487	284,7316	-1517,8010	-400,5618	/	/	8100.6016	/
16	6535,899	4961,433	/	/	/	/	/	/	/	/
17	/	/	19394,431	/	/	/	/	/	/	/
18	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
19	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
20	-7017,950	-659,065	/	/	/	/	/	/	1509.0173	/
21	0,0000	1481,360	/	/	/	/	/	/	/	/
22	286,444	0,0000	/	/	/	/	/	/	/	/
23	/	/	0,0000	2188,6626	2207,6740	-383,2130	/	/	/	/
24	/	/	1429,1201	0,0000	3866,4713	1850,0264	/	/	/	/

Table B.2 (*suite*) Paramètres d'interaction entre groupes du modèle GC-NRTL modifié

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
25	/	/	-1611,5714	1607,2612	0,0000	2566,0053	/	/	/	/
26	/	/	2314,9960	277,0248	894,3392	0,0000	/	/	/	/
26	/	/	/	/	/	/	0,0000	4328,866	-442,713	1345,428
28	/	/	/	/	/	/	4796,669	0,0000	1406,770	4233,619
29	/	/	/	/	/	/	4635,200	-94,478	0,0000	1496,396
30	/	/	/	/	/	/	-2877,502	-1889,762	3005,580	0,0000
31	/	/	/	/	/	/	-576,154	2930,888	-507,401	542,448
32	/	/	/	/	/	/	196,700	/	/	/
33	/	/	/	/	/	/	-786,579	4650,143	1798,090	1772,532
39	/	/	260,100	9073,159	/	/	/	/	/	/

Table B.2 (suite) Paramètres d'interaction entre groupes du modèle GC-NRTL modifié

	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
1	1838,515	-25852,137	5923,980	3462,9653	1198,177	-4415,232726	-981,8779509	224,972	3045,524538	-136,3517233
2	7274,458	5126,486	1970,951	2869,1493	582,487	3530,780	6020,232	5379,625	-494,1825943	-120,4333579
3	8997,980	/	2207,403	497,3376	2291,889	5190,216	-9660,833	3578,575	-328,4970572	-317,4548289
4	/	/	/	-2254,4790	/	/	/	/	5339,914	/
5	/	/	/	/	/	/	/	/	-693,918	/
6	2326,720	/	3362,700	10444,5279	100,447	1108,870	1134,054	4881,088	-1179,069274	-226,8913739
7	/	/	/	/	3233,623	-8056,910	2479,809	-1650,137	/	/
9	4504,815	/	2798,579	/	5063,771	1679,133	415,782	-915,235	7355,947941	-54,63982415
11	/	/	/	-1185,2704	/	/	/	/	11340,747	/
12	/	/	/	-2563,4879	/	/	/	/	-196,564053	/
14	/	/	/	35835,2077	3214,256	2498,054	-1115,877	1914,255	-802,7324167	11708,86671
15	/	/	/	/	407,754	3066,947	-2590,469	1974,328	/	/
17	/	/	/	2875,3994	/	/	/	/	-525,457	/
19	/	/	/	/	2214,080	1192,886	8952,668	2289,423	/	/
20	/	/	/	-4597,2081	/	/	/	/	/	/

Table B.2 (*suite*) Paramètres d'interaction entre groupes du modèle GC-NRTL modifié

	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
23	/	/	/	/	/	/	/	/	4700,447	/
24	/	/	/	/	/	/	/	/	5587,237	/
26	-4326,374	2233,194	2410,989	/	/	/	/	/	/	/
28	5032,702	/	4906,743	/	/	/	/	/	/	/
29	2662,385	/	1524,682	/	/	/	/	/	/	/
30	4586,080	/	5384,222	/	/	/	/	/	/	/
31	0,0000	/	2255,225	/	/	/	/	/	/	/
33	3604,578	/	0,0000	/	/	/	/	/	/	/
34	/	/	/	0,000	/	/	/	/	3267,630452	1824,479662
35	/	/	/	/	0,0000	-8214,686	3314,155	6928,332	/	/
36	/	/	/	/	3594,422	0,0000	15616,400	18669,822	/	/
37	/	/	/	/	-22104,482	-3392,481	0,0000	336,428	/	/
38	/	/	/	/	1157,927	-5823,407	1334,362	0,0000	/	/
39	/	/	/	787,2369671	/	/	/	/	0,0000	/
40	/	/	/	4765,991387	/	/	/	/	/	0,0000
41	/	/	/	5084,874061	/	/	/	/	/	/
42	/	/	/	-12390,98815	/	/	/	/	/	/
43	/	/	/	4107,211822	/	/	/	/	/	/
44	/	/	/	1415,658483	/	/	/	/	/	/
45	/	/	/	1280,938632	/	/	/	/	/	/

Table B.2 (*suite*) Paramètres d'interaction entre groupes du modèle GC-NRTL modifié

	41	42	43	44	45
1	1883,938957	-281,5997314	860,9772388	188,8964197	-1495,493674
2	2385,439755	-25,0415524	529,8236775	4491,527776	2272,392295
3	-162,6808898	608,1599412	2089,050732	-182,7762523	1524,345798
6	2131,977995	1391,202283	499,6032125	-28,29243682	942,5333819
9	-974,0073928	-1122,482119	-624,6911708	-35,76941451	-693,4312341
14	1723,161573	2242,396184	-1332,070631	-629,7383099	4415,938096
34	2478,424758	759,4791862	2586,994571	-2315,846241	-86,07809813

Table C.1 : Coefficients d'activité expérimentaux et calculés en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié pour les systèmes HydroCarbonés (HC)

Systèmes	γ_{EXP}	$\gamma_{GC-NRTL}$	γ_{UNIFAC}	$AAD_{GC-NRTL}$	AAD_{UNIFAC}
<u>Biphenyl</u>					
Cyclooctane	1,7311	1,7217	1,6858	0,0094	0,0453
2,2,4 Trimethylpentane	3,4717	3,4685	1,7806	0,0032	1,6911
Nonane	2,4487	2,5003	2,2120	0,0516	0,2367
Decane	2,3215	2,2935	2,1790	0,0280	0,1425
Hexadecane	1,7657	1,6673	1,9172	0,0984	0,1515
Octadecane	1,4430	1,5111	1,7852	0,0682	0,3423
<u>Acenaphtane</u>					
Hexane	3,8435	4,1146	2,5273	0,2710	1,3162
Cyclohexane	2,8334	2,3231	2,4233	0,5103	0,4101
Octane	2,9235	2,8631	2,4256	0,0604	0,4978
Nonane	2,7678	2,6188	2,3706	0,1489	0,3972
Heptane	3,2849	3,2930	2,4839	0,0081	0,8010
Hexadecane	1,8738	1,9133	1,9133	0,0395	0,0395
Cyclooctane	2,0490	2,3899	2,3057	0,3409	0,2566
<u>Phenantarene</u>					
Hexane	8,4986	9,7841	3,8618	1,2855	4,6368
Heptane	6,9707	7,2659	3,8323	0,2953	3,1384
Octane	6,0999	6,0361	3,7762	0,0639	2,3237
Nonane	5,6639	5,3350	3,7141	0,3289	1,9498
Decane	4,9000	4,7631	3,5987	0,1369	1,3013
Undecane	4,5321	4,4140	3,5061	0,1181	1,0260
Dodecane	4,2694	4,1504	3,4116	0,1190	0,8577
Hexadecane	3,3996	3,4569	3,0390	0,0572	0,3606
Cyclohexane	7,4293	6,1456	3,7969	1,2837	3,6324
Methylcyclohexane	5,9278	5,8917	1,8966	0,0361	4,0312
Cyclooctane	4,5155	5,7298	3,6102	1,2143	0,9053
2,2,4 Trimethylpentane	10,9018	10,9724	2,2813	0,0706	8,6205
	1,4257	1,4057	0,9884	0,0200	0,4373
methylbenzene	1,3524	1,3813	0,9909	0,0289	0,3615
	1,2858	1,3033	0,9926	0,0175	0,2931
	1,2435	1,2173	0,9948	0,0262	0,2487
<u>Antharcene</u>					
Nonane	5,0954	7,0826	4,1992	1,9872	0,8962
Decane	4,5305	6,2494	4,0861	1,7189	0,4443
Undecane	4,1099	5,9022	3,9642	1,7924	0,1457
Dodecane	3,7943	5,3120	3,8493	1,5177	0,0550
1,2 Dimethylbenzene	1,2561	1,1424	0,4485	0,1137	0,8076
1,3dimethylbenzene	1,5057	1,1424	0,4464	0,3633	1,0593
	8,9677	11,8274	2,3760	2,8597	6,5917
2,2,4 Trimethylpentane	10,2426	11,9366	2,3195	1,6940	7,9231
	12,4953	11,6272	2,2658	0,8681	10,2295

Table C.1 (suite) : Coefficients d'activité expérimentaux et calculés en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié pour les systèmes HydroCarbonés (HC)

Systèmes	γ_{EXP}	$\gamma_{\text{GC-NRTL}}$	γ_{UNIFAC}	AAD_{GC-NRTL}	AAD_{UNIFAC}
Naphtalène	3,8452	3,9230	2,4192	0,0778	1,4260
Heptane	3,6186	3,7209	2,3591	0,1023	1,2595
	3,5123	3,5713	2,3093	0,0591	1,2030
	3,4521	3,4301	2,2623	0,0220	1,1898
	3,2778	3,3224	2,2257	0,0445	1,0521
	3,0538	3,0268	2,1171	0,0270	0,9367
	2,8654	2,8633	2,0527	0,0020	0,8126
Methylbenzene	0,9842	0,9652	1,0043	0,0189	0,0201
	0,9914	0,9772	1,0046	0,0142	0,0133
	0,9813	0,9845	1,0044	0,0032	0,0231
	0,9850	0,9917	1,0035	0,0067	0,0185
	0,9683	0,9962	1,0024	0,0279	0,0340
	1,0007	0,9912	0,9970	0,0095	0,0038
Dimethylbenzene (Mix)	1,0195	0,9967	0,9996	0,0228	0,0199
	0,9854	1,0004	1,0019	0,0150	0,0165
	0,9921	1,0018	1,0020	0,0097	0,0099
	0,9804	1,0014	1,0013	0,0210	0,0209
Trans-Stilbene					
Hexane	6,5705	6,8562	0,6628	0,2857	5,9076
Cyclohexane	4,5907	4,4735	0,6554	0,1172	3,9353
Heptane	5,8135	5,7342	0,6604	0,0793	5,1531
Octane	5,0827	4,8897	0,6491	0,1931	4,4336
Ethyl Benzene	1,1832	1,1834	0,2378	0,0002	0,9454
Benzene	1,0121	1,0108	0,1889	0,0013	0,8233
AAD moyenne				0,3412	1,6043

Table C.2 : Coefficients d'activité expérimentaux et calculés en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié pour les systèmes Oxygénés (HCO)

Systèmes	γ_{EXP}	$\gamma_{GC-NRTL}$	γ_{UNIFAC}	$AAD_{GC-NRTL}$	AAD_{UNIFAC}
<u>BIPHENYL</u>					
methanol	20,5187	17,4221	1,8277	3,0966	18,6910
1-butanol	6,5619	7,3605	6,9017	0,7986	0,3398
2-methyl 1-propanol	9,7235	8,4777	7,4971	1,2458	2,2265
2-methyl 2-propanol	9,2229	12,9625	3,5662	3,7395	5,6567
2-pentanol	5,8207	4,7834	5,6184	1,0373	0,2023
2-methyl 2-butanol	5,3343	6,0866	3,0336	0,7523	2,3007
Dibutylether (MTBE)	1,4278 1,3326	1,7472 1,3172	1,3628 1,2639	0,3193 0,0155	0,0651 0,0687
<u>acenaphtane</u>					
methanol	33,8805	33,8231	17,2926	0,0574	16,5880
2-propanol	14,9369	17,8175	14,2235	2,8807	0,7133
2-pentanol	8,1685	7,7347	7,6693	0,4338	0,4992
3-methyl -1-butanol	8,5026	7,6752	7,6989	0,8274	0,8037
2-methyl -2-butanol	6,9605	6,0840	3,1691	0,8764	3,7914
1-octanol	3,9213	3,8083	4,4794	0,1130	0,5581
1-decanol	2,9887	3,9283	3,5515	0,9396	0,5627
methyl acetate	2,8107	3,0293	11,5819	0,2187	8,7713
ethyl acetate	1,8375	1,7265	7,5848	0,1110	5,7473
Diethylether	1,9584	1,9270	1,6003	0,0313	0,3581
tetrahydrofuran	1,0114	1,0427	1,3242	0,0312	0,3128
1-4 Dioxane	1,4103	1,4060	4,7661	0,0043	3,3558
<u>Phenantarene</u>					
methanol	49,8197	34,3063	30,8432	15,5135	18,9765
1-propanol	20,0014	17,3730	19,7248	2,6284	0,2766
1-butanol	15,3032	13,0298	13,9701	2,2734	1,3331
2-butanol	23,0067	22,3983	14,4621	0,6084	8,5447
2-methyl-1-propanol	26,5705	22,5849	14,6181	3,9856	11,9524
1-pentanol	10,8799	11,0170	10,7377	0,1371	0,1422
1-hexanol	8,9504	10,0751	8,6921	1,1246	0,2584
ethyl acetate	1,8080	1,9010	7,1096	0,0930	5,3016
butyl acetate	1,4957	1,3564	5,4818	0,1393	3,9861
tetrahydrofuran	0,9397	0,9591	1,2280	0,0194	0,2883
1,4 Dioxane	1,2518	1,2299	2,7874	0,0219	1,5356
<u>naphtalene</u>					
methanol	0,4639	0,4660	0,4137	0,0020	0,0502
1-propanol	0,2305	0,2738	0,2821	0,0434	0,0516
2-propanol	0,2356	0,1655	0,2821	0,0701	0,0465
1-butanol	0,1607	0,2008	0,2075	0,0401	0,0468
ethylethanoate	0,0384	0,0419	0,1600	0,0035	0,1216
tetrahydrofuran	0,0300	0,0327	0,0435	0,0027	0,0134
ACETIC ACID	0,0911	0,0913	0,1384	0,0002	0,0473

Table C.2(suite) : Coefficients d'activité expérimentaux et calculés en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes Oxygénés (HCO)

Systèmes	γ_{EXP}	$\gamma_{GC-NRTL}$	γ_{UNIFAC}	AAD_{GC-NRTL}	AAD_{UNIFAC}
<u>Fluorene</u>					
methanol	35,7845	48,6886	23,2454	12,9041	12,5391
2-pentanol	9,8331	10,7115	9,3036	0,8784	0,5295
2-methyl-2-butanol	8,6663	10,8562	3,6434	2,1900	5,0229
1-hexanol	5,8278	7,7246	7,3940	1,8968	1,5662
2-methyl-1-pentanol	8,1436	5,0526	7,5896	3,0910	0,5539
1-heptanol	4,5867	7,0781	6,2036	2,4914	1,6169
1-octanol	4,1368	5,4281	5,4135	1,2913	1,2767
2-ethyl-1-hexanol	5,7506	5,8854	5,5634	0,1348	0,1872
1-decanol	3,4413	5,4098	4,3401	1,9686	0,8989
1,2,3 triacetoxypropane	2,4100	2,4247	26,3960	0,0147	23,9860
Dibutylether	2,2235	2,4887	1,9349	0,2652	0,2887
Disobutyl ether	3,0179	3,0470	2,2665	0,0291	0,7514
<u>Pyrene</u>					
Diethylether	4,3485	4,2601	2,5394	0,0884	1,8091
Dipropylether	6,1829	5,9304	3,1170	0,2525	3,0659
Mtbe	5,1228	5,1346	3,5233	0,0118	1,5994
tetrahydrofuran	0,8854	0,8556	1,8209	0,0299	0,9354
<u>fluoranthene</u>					
methanol	49,1786	46,4533	44,3292	2,7253	4,8494
ethanol	20,4941	18,5813	70,4727	1,9128	49,9786
2-propanol	23,4711	25,9274	39,8313	2,4563	16,3602
1-butanol	11,1936	9,7796	25,9274	1,4139	14,7339
2-methyl-1-propanol	22,5228	26,5447	27,0208	4,0219	4,4980
1-pentanol	7,7101	10,3230	18,9670	2,6129	11,2569
2-pentanol	10,9195	11,0384	19,4943	0,1189	8,5748
<u>benzoic acid</u>					
hexane	16,6123	16,4478	16,5264	0,1645	0,0859
heptane	14,5722	14,9660	16,0661	0,3938	1,4939
octane	12,8778	12,7787	14,4959	0,0991	1,6181
benzene	2,2518	2,2303	2,3985	0,0214	0,1467
Acetic acid	1,1307	1,1415	1,0666	0,0108	0,0641
hexanol	0,8698	0,8698	1,6367	0,0000	0,7669
Dibutyl ether	1,8086	1,7247	6,3795	0,0839	4,5709
<u>Salicylic acid</u>					
hexane	181,9699	174,6911	340,1307	7,2788	158,1608
cyclohexane	203,1292	291,1519	307,5548	88,0227	104,4256
Acetic acid	1,5910	1,5852	1,1253	0,0058	0,4657
ethyl acetate	0,6130	0,6364	1,3658	0,0234	0,7529
tetrahydrofurane	0,2398	0,2479	1,0024	0,0081	0,7625

Table C.2 (suite): Coefficients d'activité expérimentaux et calculés en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes Oxygénés (HCO)

Systèmes	γ_{EXP}	$\gamma_{GC-NRTL}$	γ_{UNIFAC}	AAD_{GC-NRTL}	AAD_{UNIFAC}
<u>4-Hydroxybenzoic acid</u>					
benzene	294,0769	172,9172	51,5402	121,1597	242,5367
methanol	0,1514	0,1514	0,2356	0,0000	0,0842
toluene	17,2969	17,2917	49,9905	0,0052	32,6936
ethanol	0,1371	0,1371	0,3357	0,0000	0,1986
butyl acetate	0,3012	0,2972	2,4513	0,0041	2,1501
Diethyl ether	0,3319	0,3361	3,6565	0,0042	3,3246
<u>3-methyl benzoic acid</u>					
cyclohexane	13,9506	13,7965	10,4222	0,1542	3,5284
benzene	2,3558	2,3919	1,7402	0,0361	0,6156
methanol	1,7463	1,7463	1,0523	0,0000	0,6939
ethanol	1,5443	1,5443	1,4221	0,0000	0,1222
methyl acetate	1,8308	1,4353	1,6494	0,3955	0,1814
ethyl acetate	1,7952	2,4544	1,8241	0,6591	0,0288
butyl acetate	1,9772	1,9381	2,2599	0,0390	0,2827
tetrahydrofurane	0,7501	0,7263	1,0829	0,0238	0,3328
<u>4- Hydroxy phenyl acetate</u>					
methanol	0,1917	0,1917	0,4703	0,0000	0,2786
toluene	40,2689	38,7820	63,6172	1,4869	23,3483
ethanol	0,2238	0,2238	0,5668	0,0000	0,3429
	0,5936	0,8107	0,4674	0,2171	0,1261
ethyl acetate	0,6399	0,6861	0,5066	0,0462	0,1332
	0,6797	0,5863	0,5463	0,0935	0,1334
	0,7160	0,5109	0,5851	0,2051	0,1309
<u>Phenyl acetic acid</u>					
methanol	0,0454	0,0454	0,0455	0,0000	0,0001
toluene	0,0907	0,0885	0,0787	0,0022	0,0120
ethanol	0,0449	0,0413	0,0497	0,0037	0,0048
ethyl acetate	0,0531	0,0547	0,0714	0,0016	0,0184
<u>Methyl-p-hydroxybenzoate</u>					
ethyl acetate	1,0369	0,9250	3,0355	0,1119	1,9987
butyl acetate	0,9931	1,0013	5,0376	0,0082	4,0445
N-propyl acetate	0,9856	1,1122	3,9592	0,1265	2,9735
tetrahydrofurane	0,5364	0,5334	1,2388	0,0029	0,7024
dubutyl ether	4,9135	4,6239	1,5714	0,2895	3,3421
AAD moyenne				2,9925	8,6324

Table C. 3 : Coefficients d'activité expérimentaux et calculés en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes azotés (CHN)

Systemes	γ_{EXP}	$\gamma_{\text{GC-NRTL}}$	γ_{UNIFAC}	$\text{AAD}_{\text{GC-NRTL}}$	$\text{AAD}_{\text{UNIFAC}}$
<u>Acénaphène</u>					
butanenitrile	2,049	1,879	2,369	0,171	0,319
pyridine	1,209	1,016	1,065	0,193	0,143
<u>Naphtalène</u>					
aniline	0,062	0,061	0,038	0,000	0,024
<u>Fluorène</u>					
propanenitrile	2,763	2,733	2,734	0,030	0,029
butanenitrile	1,880	2,022	2,194	0,143	0,314
hexanenitrile	3,501	3,639	2,028	0,137	1,473
pyridine	1,139	1,351	1,129	0,212	0,010
<u>Phénanthrène</u>					
ethanenitrile	8,296	8,275	5,534	0,021	2,761
propanenitrile	2,247	2,126	1,934	0,121	0,313
butanenitrile	1,669	1,749	1,677	0,080	0,008
aniline	2,462	2,367	0,784	0,094	1,678
<u>Pyrène</u>					
ethanenitrile	20,771	20,684	10,026	0,087	10,745
propanenitrile	4,978	4,859	3,649	0,119	1,329
butanenitrile	2,887	3,334	2,982	0,447	0,095
hexanenitrile	5,045	4,437	2,819	0,608	2,226
benzonitrile	1,257	1,276	1,964	0,020	0,707
aniline	3,753	3,858	0,703	0,104	3,051
AAD moyenne				0,152	1,484

Table C.4 : Coefficients d'activités expérimentaux et calculés en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes Oxygénés et azotés (HCNO)

Systèmes	γ_{EXP}	$\gamma_{\text{GC-NRTL}}$	γ_{UNIFAC}	$\text{AAD}_{\text{GC-NRTL}}$	$\text{AAD}_{\text{UNIFAC}}$
3-Nitro Acide Benzoïque					
cyclohexane	332,9659	332,9659	316,4014	0,0000	16,5645
benzene	13,7389	13,7389	17,5463	0,0000	3,8074
DIBUTYL ETHER	3,2719	3,2719	35,8254	0,0000	32,5535
methanol	0,5365	0,5365	1,4072	0,0000	0,8707
ethanol	0,6469	0,6469	3,0948	0,0000	2,4479
2propanol	0,6659	0,6659	3,7437	0,0000	3,0777
butyl acetate	1,0482	1,0482	8,0748	0,0000	7,0266
Acénaphène					
N-methyl formamide	13,6870	13,6747	2,0966	0,0123	11,5904
Fluoranthène					
N-N dimethyl formamide	0,6204	0,6198	1,3695	0,0007	0,7491
N-N dimethyl acetamide	0,4704	0,5960	1,4511	0,1256	0,9807
Fluorène					
N-N dimethyl acetamide	1,1216	0,9630	1,3843	0,1586	0,2627
Naphtalène					
N-N dimethyl formamide	0,0376	0,0374	0,0415	0,0002	0,0038
Phénanthrène					
N-N dimethyl acetamide	0,8989	0,8812	1,2038	0,0177	0,3049
Acide Benzoïque					
N-methyl formamide	0,4846	0,4796	0,4883	0,0050	0,0037
N-N dimethyl formamide	0,3384	0,3499	0,8228	0,0115	0,4844
4-Hydroxy Acide Benzoïque					
N-methyl formamide	0,1687	0,1700	0,0349	0,0013	0,1338
N-N dimethyl acetamide	0,0735	0,0745	0,2470	0,0010	0,1736
N-N dimethyl formamide	0,0809	0,0799	0,5230	0,0010	0,4421
P- acide toluique					
N-N dimethyl acetamide	0,2290	0,2291	0,6070	0,0000	0,3779
N-N dimethyl formamide	0,3403	0,3312	0,3205	0,0091	0,0198
Methyl-P-hydroxybenzoate					
N-methyl formamide	0,4417	0,4356	0,7110	0,0061	0,2693
N-N dimethyl acetamide	0,2430	0,2401	2,2700	0,0030	2,0269
N-N diethyl formamide	0,2684	0,2587	1,8849	0,0097	1,6166
N-N dimethyl formamide	0,2860	0,3147	1,5804	0,0288	1,2945
N-N diethyl acetamide	0,2485	0,2461	2,6511	0,0024	2,4026
				0,0146	3,3143

Table C.5 : Coefficients d'activité expérimentaux et calculés en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes Chlorés (HCO-Cl)

Systèmes	γ_{EXP}	$\gamma_{\text{GC-NRTL}}$	γ_{UNIFAC}	$\text{AAD}_{\text{GC-NRTL}}$	$\text{AAD}_{\text{UNIFAC}}$
Acénaphène					
Tetrachloromethane	1,3495	1,1875	1,2889	0,1620	0,0606
Dichloroethane	1,2107	1,1137	1,3872	0,0970	0,1766
Tetrachloroethene	1,3643	1,1659	0,8288	0,1984	0,5355
Trichloromethane	1,0650	1,0746	0,8146	0,0096	0,2505
Trichloroethene	1,1160	1,0297	0,9811	0,0864	0,1350
ANTHRACENE					
Dichloromethane	1,1318	1,1349	0,4440	0,0031	0,6878
Trichloromethane	0,9801	1,0384	0,4891	0,0583	0,4909
1-Chlorohexane	1,4803	2,6819	2,0240	1,2016	0,5437
Chlorobenzene	1,0664	1,2340	1,0788	0,1675	0,0123
FLUORANTHENE					
Trichloromethane	0,7818	0,8487	0,7354	0,0668	0,0464
Tetrachloromethane	1,3668	1,4967	1,7858	0,1299	0,4190
Dichloroethane	0,8792	1,0220	1,2399	0,1427	0,3606
1-Chlorobutane	0,9840	0,8936	1,7068	0,0905	0,7228
1-Chlorohexane	0,8478	0,9143	2,1083	0,0665	1,2605
1-Chlorooctane	0,8156	1,0383	2,4038	0,2228	1,5882
Chlorocyclohexane	0,9619	0,9128	1,7543	0,0491	0,7924
FLUORENE					
Trichloromethane	1,2142	1,0717	0,4981	0,1426	0,7161
NAPHTALENE					
Trichloromethane	0,0328	0,0389	0,0404	0,0061	0,0077
Tetrachloromethane	0,0413	0,0573	0,0391	0,0160	0,0022
1,2-Dichloroethane	0,0337	0,0372	0,0357	0,0035	0,0020
Trichloroethene	0,0375	0,0452	0,0281	0,0076	0,0095
Tetrachloroethene	0,0461	0,0362	0,0289	0,0098	0,0171
1,2-Dichlorobenzene	0,0282	0,0339	0,0400	0,0057	0,0118
PHENANTHRENE					
Tetrachloromethane	2,1475	1,7776	2,1340	0,3699	0,0135
PYRENE					
1-Chlorohexane	1,6877	1,0110	2,7522	0,6766	1,0645
1-Chlorooctane	1,4828	1,1718	1,8516	0,3110	0,3688
Chlorocyclohexane	1,8805	1,9174	5,2746	0,0369	3,3940

Table C.5(suite) : Coefficients d'activité expérimentaux et calculés en utilisant UNIFAC et GC-NRTL modifié des systèmes Chlorés (HCO-CI)

Systèmes	γ_{EXP}	$\gamma_{\text{GC-NRTL}}$	γ_{UNIFAC}	$\text{AAD}_{\text{GC-NRTL}}$	$\text{AAD}_{\text{UNIFAC}}$
Hexachlorobenzène					
hexane	7,5065	6,9870	7,1542	0,5195	0,3522
heptane	6,2633	5,5288	7,1856	0,7346	0,9222
octane	5,3011	4,8167	7,1309	0,4844	1,8298
nonane	4,7968	4,3919	7,0239	0,4049	2,2271
decane	4,2754	4,1072	6,0607	0,1682	1,7853
hexadecane	2,8879	3,2402	5,0780	0,3523	2,1900
cyclohexane	7,4215	5,7201	5,1725	1,7014	2,2490
DICHLOROETHANE	6,8765	0,4106	0,7472	6,4659	6,1293
CHLOROBUTANE	5,1350	4,4447	1,6107	0,6903	3,5242
CHLOROHEXANE	3,8714	3,4801	2,3545	0,3913	1,5170
CHLOROOCETANE	3,2454	3,3486	2,8615	0,1033	0,3839
Chlorocyclohexane	3,2241	4,2050	1,9667	0,9809	1,2574
Hexachlorobenzène					
METHANOL	218,036	218,0367	21,6120	0,0000	196,4247
ETHANOL	83,3344	84,6617	16,7663	1,3273	66,5680
PROPANOL	49,4143	4,9646	3,0132	44,4497	46,4012
T-BUTANOL	38,0404	38,0552	9,4552	0,0147	28,5852
2-PENTANOL	22,8685	22,8738	6,7237	0,0053	16,1448
HEXANOL	13,6576	11,4556	5,7321	2,2020	7,9255
HEPTANOL	10,3510	9,6786	5,0235	0,6724	5,3275
OCTANOL	8,2634	8,4433	4,4994	0,1799	3,7640
DECANOL	5,1755	6,8207	3,7705	1,6452	1,4050
methylacetate	13,2885	14,7550	1,2656	1,4665	12,0229
ethylacetate	9,3208	6,6207	0,8540	2,7001	8,4668
butylacetate	5,3882	7,0006	0,7430	1,6124	4,6452
DIBUTYLETHER	4,4698	4,4716	2,9672	0,0018	1,5025
MTBE	6,1459	6,1471	2,1273	0,0012	4,0186
4-Chloro Acide Benzoïque					
methano	0,5025	0,5025	1,2752	0,0000	0,7727
T-butanol	0,2046	0,2046	2,2772	0,0000	2,0726
				1,3384	8,0746

Méthode d'optimisation de Simplexe Nelder & mead

L'algorithme de la méthode simplexe est comme suit :

Soient :

- x_s le point du simplexe où f est maximale $f(x_s) = f_s$
- x_g celui où elle prend sa 2ème plus grande valeur
- x_i celui où elle est minimale $f(x_i) = f_i$
- w : barycentre des points x_j pour $j \neq s$ (sauf le max)

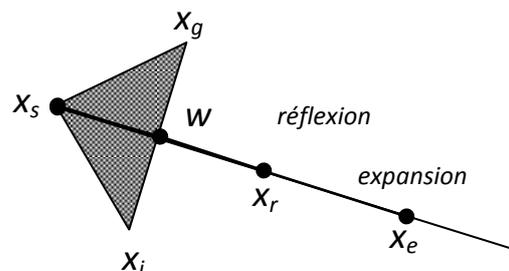
1. Les valeurs de f sont calculées dans tous les points et " x_s " correspond au point où f prend la valeur la plus grand.
" f_s " est réfléchi à travers le centre de gravité w des autres points pour donner le point d'essai x_r . Les coordonnées sont définies par la relation:

$$x_r = w + \alpha (w - x_s) \text{ avec } \alpha > 0 (\alpha = 1)$$

Calculer $f(x_r) = f_r$

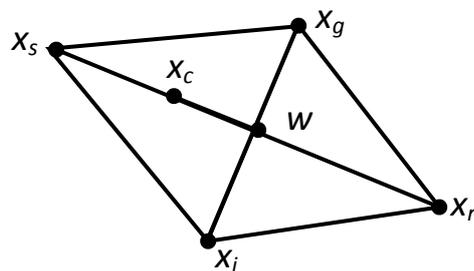
2. Si $f_i < f_r < f_g$ remplacer x_s par x_r et aller à l'étape 9 ;
3. Si $f_r < f_i$ (x_r meilleur que le min actuel) : essayer d'aller plus loin (**expansion**)

en calculant x_e : $x_e = w + \beta (x_r - w)$ avec $\beta > 0 (\beta = 2)$

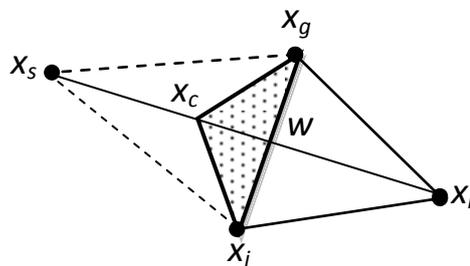


4. Si $f(x_e) < f_r$ remplacer x_s par x_e et aller à l'étape 9.
5. Sinon ($f(x_e) \geq f_r$) remplacer x_s par x_r et aller à l'étape 9.
6. Si $f_g < f_r < f_s$ (c.à.d x_r n'est pas meilleur que x_g), se rapprocher de x_i (**contraction**):

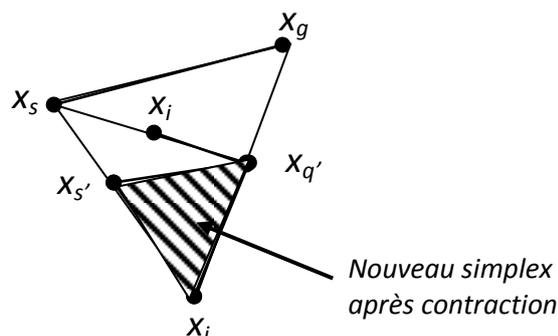
en calculant x_c : $x_c = w + \gamma (w - x_s)$ avec $0 < \gamma < 1$ ($\gamma = 0.5$)



7. Si $f_c \leq f_s$, remplacer x_s par x_c et aller à l'étape 9.



8. Si $f_c > f_s$ remplacer tous les points par : $x_j' = x_i + 0.5 (x_i - x_j)$ et aller à l'étape 9 avec le simplexe de taille réduite (s' , i , q')



9. Dans cette étape, on vérifie si on a atteint le minimum de la fonction f et cela

En vérifiant le critère de la déviation standard :

$$SD = \frac{1}{n+1} \sum_{j=0}^n [(f_j - f_M)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.18})$$

Avec : f_M est la valeur moyenne de f_j

La valeur prédéfinie de SD est en général (10^{-10}).

10. Si la valeur de SD est plus grande que celle prédéfinie, on passe à l'étape 2.

Si non, la fonction a bien convergé, les meilleurs paramètres sont pris comme des valeurs de coordonnées au point pour lequel f est minimale.

TRAVEAUX PUBLIES

Modeling of Solid-Liquid Equilibria Using a Group Based NRTL Equation

Youcef Moudjari, Wahida Louaer, Abdeslam-Hassen Meniai*

Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE), Faculté du Génie des Procédés Pharmaceutiques
 Université Constantine 3, BP B60 Centre Djefal Amar Khroub 25100 Algeria
 meniai@yahoo.fr

The NRTL equation has shown great capabilities in predicting phase equilibria data. However its major drawback is the non-availability of the required molecular interaction parameters. Consequently in the present study a new approach is proposed based on the introduction of the group contribution concept into the original NRTL equation to lead to the proposed Group Contribution NRTL model (GC-NRTL).

Similarly to UNIFAC the molecular activity coefficient is made of two parts: the first one is the combinatorial contribution which deals with differences in group sizes and shapes, and the second one is the residual contribution and is concerned with the different functional group interactions and is estimated by the proposed GC-NRTL model.

Group interaction parameters for the NRTL equation are calculated by minimizing an objective function defined in terms of the sum of the squared differences between the calculated values and the experimental ones reported in the literature.

As a first assessment, the GC-NRTL model was tested with a number of hydrocarbon binary solid - liquid systems mainly involving current functional groups like CH₂, CH₃, (CH₂)_{cyclic}, C, CH, ACH, ACCH₃, ACCH₂, AC and CH=CH.

The agreement between the predicted results and the experimental values was very encouraging and much better than the case when using the UNIFAC model. However the group interaction parameters matrix should be completed further including a greater number of functional groups.

1. Introduction

Thermodynamic models such as UNIQUAC and NRTL (*Non Random Two liquids*) have shown great capabilities in predicting the activity coefficient which is an important parameter required in any phase equilibria calculation. However their major drawback is the fact that they involve molecular interaction parameters which are not always available, hence excluding their use for a large number of chemical systems. The adopted approach to solve this problem in the case of UNIQUAC (Universal Quasichemical Activity Coefficient) (Abrams and Prausnitz, 1975) was to introduce the group contribution concept to give the well-known UNIFAC model (UNIQUAC Functional Activity Coefficient) (Fredenslund et al., 1975). Therefore in the present work the same group contribution approach is again applied and introduced into the initial NRTL equation leading to the GC-NRTL (Group Contribution NRTL) model, contrarily to the previous approach presented by the same authors where a completely different way for property additivity was proposed (Bouneb and Meniai, 2013).

For GC-NRTL, similarly to UNIFAC, the molecular activity coefficient is made of two parts: the first one concerns the contribution due to differences in molecule sizes and shapes and is estimated by using the athermal Staverman- Guggenheim equation Staverman (1950) and Guggenheim (1952) whereas the second one deals with the contribution due to molecular interactions.

In fact the fundamental idea of solution of a group model is to use existing phase equilibrium data for predicting phase equilibria for systems for which no experimental data are available.

The calculation of thermodynamic properties using molecular models requires information about all binary combinations in the mixture. Because of the large number of compounds which are relevant in the chemical industry, some binary parameters are often unknown. Group contribution methods such as ASOG (Derr and Deal, 1969), UNIFAC (Fredenslund et al, 1975) or modified UNIFAC (Larsen et al) offer a considerable simplification because the number of relevant groups can be restricted to a much more reduced size. The advantage of any group contribution method for the calculation of fluid phase equilibria key parameters is mainly due its ability to predict mixture properties for which no experimental data exist at all. The group contribution concept is based on the assumption that a chemical compound mixture can be treated, accurately enough as a mixture of functional groups making up these compounds.

A priori GC-NRTL group interaction parameters were estimated through the minimization of objective functions expressed in terms of the activity coefficients or/and the molar fractions of the considered system components. As usual the objective function is expressed as the sum of the squared deviations between the calculated and the experimental values, generally reported in the literature. The minimization method was based on the Nelder-Mead Simplex algorithm (Nelder and Mead, 1965).

The GC-NRTL model was tested considering a great number of binary solute-solvent liquid systems mainly involving current functional groups like CH, CH₂, CH₃, (CH₂)_{cyclic}, C, CH, ACH, ACCH₃, ACCH₂, AC and CH=CH. The agreement between the predicted results by means of the GC-NRTL and the experimental phase equilibrium data was encouraging and the interaction parameters table should be completed to include a greater number of functional groups.

2. Theoretical aspects

GC-NRTL model like UNIFAC is mainly based on the assumption that the contribution to the activity coefficient of compound can be separated into two parts, namely, a combinatorial, entropic contribution due to differences in molecular size and shape and a residual, enthalpy contribution due primarily to differences in intermolecular forces.

In GC-NRTL, the Staverman- Guggenheim equation was used for the combinatorial part of the activity coefficient and the NRTL equation was used for the determination of group residual activity coefficients.

The activity coefficient of compound *i* can then be calculated using the following equation:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

with C and R denoting combinatorial and residual, respectively.

The combinatorial part of the activity coefficient depends only on the number size groups, in the various molecules that make the mixture. The Staverman- Guggenheim equation was used for the combinatorial part as:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2a)$$

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

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2c)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2d)$$

In these equations, x_i is the mole fraction of compound *i*, θ_j is the area fraction, and ϕ_i is the segment fraction, which is similar to the volume fraction. Pure component parameters r_i and q_i are measures of molecular van der Waals volumes and molecular surface areas. Parameters r_i and q_i are calculated as the sum of group volume and area parameters R_k and Q_k .

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (3a)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (3b)$$

Where $v_k^{(i)}$, always an integer, is the number of groups of type *k* in molecule *i*. group parameters R_k and Q_k are obtained from the van der Waals group volume and surface area V_k and A_k given by Bondi [16]

$$R_k = \frac{V_k}{15,17} \quad (4a)$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2.5 \cdot 10^9} \quad (4b)$$

The residual part of the activity coefficients are calculated from the basic NRTL equation and the molecular activity coefficients term is expressed as:

$$\ln \gamma_i = \sum v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (5)$$

With γ_i the molecular activity coefficient, $v_k^{(i)}$ the number of group (k) in the molecule (i), Γ_k the activity coefficient of group (k) in the mixture, $\Gamma_k^{(i)}$ the activity coefficient of group (k) in reference solution containing only molecules of type (i).

The term $\ln \Gamma_k^{(i)}$ is necessary to attain the normalization that molecular activity coefficient γ_i becomes unity as $x_i \rightarrow 1$.

The activity coefficient of group (k) is calculated as follows:

$$\ln \Gamma_k = \frac{\sum_l \tau_{lk} G_{lk} X_l}{\sum_k G_{lk} X_l} + \sum_l \frac{G_{kl} X_l}{\sum_m G_{ml} X_m} \left(\tau_{kl} - \frac{\sum_m \tau_{ml} G_{ml} X_m}{\sum_m G_{ml} X_m} \right) \quad (6a)$$

With x_k is the mole fraction of group (k) in the mixture is calculated as follows:

$$X_k = \frac{\sum_i^{nc} v_k^{(i)} x_i}{\sum_m^{ng} \sum_j^{nc} v_m^{(j)} x_j} \quad (6b)$$

x_i is the mole fraction of molecule (i).

$$G_{lk} = \exp(-a_{lk} \tau_{lk}) \quad (6c)$$

τ_{lk} is the interaction parameters between group (l) and (k) is expressed as follows:

$$\tau_{lk} = \left(\frac{g_{lk} - g_{kl}}{RT} \right) = \left(\frac{a_{lk}}{T} \right) \quad (6d)$$

with g_{lk} the interaction energies between the corresponding groups, a_{lk} the group interaction parameters between the corresponding groups. Note that a_{lk} has units in Kelvins $a_{lk} \neq a_{kl}$.

3. Interaction parameters estimation

In this work, the required group interaction parameters were determined considering, *a priori*, only hydrocarbons. Experimental solid-liquid equilibrium data reported in the literature for different systems at different temperatures were used for this step.

The binary group interaction parameters required for the GC-NRTL model were retrieved in the present work using, as mentioned above, the Nelder-Mead method for the minimization of the following objective function (*Fobj*) defined as the sum of the squared deviations between the experimental and calculated mole fractions:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N (x_{i(exp)} - x_{i(cal)})^2 \quad (7)$$

with N denoting the number of data points.

The obtained binary group and molecular interaction parameters for the GC-NRTL models are presented in the following table.

Table 1: Binary group interaction parameters for GC-NRTL model

	CH3	CH2	CH	C	ACH	AC	ACCH3	ACCH2	(CH2) _{cycl}	CH=CH
CH3	0.00	217.95	757.72	-153.57	-10.17	-62.40	-0.33	-1180.85	153.78	1017.48
CH2	119.29	0.00	107.86	4159.72	-1873.86	51.28	8908.20	-890.08	164.42	633.13
CH	-226.74	-102.80	0.00	-2551.55	660.72	98.88	1581.83	1611.91	-142.95	-837.60
C	1072.13	-189.55	-111.53	0.00	-61.91	-702.54	432.14	-779.35	1113.39	-789.66
ACH	128.87	265.08	1435.34	1087.03	0.00	-824.88	-4377.34	4334.31	-293.55	1833.66
AC	441.46	-92.84	-93.94	1458.46	-348.89	0.00	301.81	-230.20	320.64	-1430.07
ACCH3	1812.02	1241.34	499.62	-519.67	3943.68	-567.70	0.00	336.00	15.81	1729.90
ACCH2	-917.34	-67.01	231.77	2578.85	771.80	294.60	332.84	0.00	-1676.07	-397.32
(CH2) _{cycl}	-165.32	-321.69	-102.91	-515.64	-242.38	-675.75	-27.07	132.94	0.00	-1579.73
CH=CH	-345.37	-363.33	-660.67	-168.81	-1416.33	446.44	-2105.64	5483.26	-135.43	0.00

Table 2 shows the solubility data results obtained by means of GC-NRTL and UNIFAC equations as well as the experimental data reported by Acree Jr (2013) for the considered systems presented in this work.

Table 2: Comparison of experimental and calculated solubilities

SOLUTE	SOLVENT	T (K)	X _{exp}	X _{GC-NRTL}	X _{UNIFAC}
Biphenyl	Cyclooctane	298.15	0.2194	0,2206	0.22530
	2,2,4 Trimethylpentane		0.1094	0,1095	0.21330
	Nonane		0.1551	0,1519	0.17170
	Decane		0.1636	0,1656	0.17430
	Hexadecane		0.2151	0,2278	0.19810
Biphenyl	Octadecane	298.57	0.266	0,2540	0.21500
Acenaphtane	Hexane	298.15	0.05192	0,0485	0.07896
	Cyclohexane		0.07043	0,0859	0.08235
	Octane		0.06826	0,0697	0.08227
	Nonane		0.0721	0,0762	0.08418
	Heptane		0.06075	0,0606	0.08034
	Hexadecane		0.1065	0,1043	0.10430
	Cyclooctane		0.09739	0,0835	0.08655
Phenantrene	Hexane	298.15	0.03189	0,0277	0.07018
	Heptane		0.03888	0,0373	0.07072
	Octane		0.04443	0,0449	0.07177
	Nonane		0.04785	0,0508	0.07297
	Decane		0.05531	0,0569	0.07531
	Undecane		0.0598	0,0614	0.07730
	Dodecane		0.06348	0,0653	0.07944
	Hexadecane		0.07972	0,0784	0.08918
	Cyclohexane		0.03648	0,0441	0.07138
	Methylcyclohexane		0.04572	0,0460	0.14290
	Cyclooctane		0.06002	0,0473	0.07507
	2,2,4 Trimethylpentane		0.02486	0,0247	0.11880
Phenantrene	methylbenzene	298.15	0.1901	0,1928	0.27420
		308.15	0.2486	0,2434	0.33930
		318.15	0.3200	0,3157	0.4145
		328.15	0.4000	0,4086	0.5000
Anthracene	298.15	Nonane	0.002085	0,0015	0.00253
		Decane	0.002345	0,0017	0.0026
		Undecane	0.002585	0,0018	0.00268
		Dodecane	0.0028	0,0020	0.00276
		1,2 Dimethylbenzene	0.008458	0,0093	0.02369
		1,3dimethylbenzene	0.007056	0,0093	0.02380
Anthracene	2,2,4 Trimethylpentane	298.20	0.001187	0,0009	0.00448
		308.20	0.001515	0,0013	0.00669
		318.20	0.001768	0,0019	0.00975
Naphtalene	Heptane	290.25	0.05948	0,0583	0.09454
		294.30	0.07054	0,0686	0.1082
		297.85	0.07982	0,0785	0.1214
		301.37	0.08893	0,0895	0.1357
		303.04	0.09771	0,0964	0.1439
		309.63	0.12340	0,1245	0.1780
		312.60	0.14120	0,1413	0.1971
Naphtalene	Methylbenzene	291.35	0.23950	0,2442	0.2347
		301.45	0.31030	0,3148	0.3062
		308.53	0.37390	0,3727	0.3653
		318.55	0.47170	0,4685	0.4630
		327.55	0.58590	0,5695	0.5660
		299.42	0.29180	0,2946	0.2929

Table 2: Comparison of experimental and calculated solubilities (cont.d)

SOLUTE	SOLVENT	T (K)	X_{exp}	$X_{GC-NRTL}$	X_{UNIFAC}
Naphtalene	Dimethylbenzene (Mix)	309.84	0.37150	0,3800	0.3789
		319.25	0.47910	0,4719	0.4712
		330.46	0.60860	0,6027	0.6026
		337.97	0.71960	0,7045	0.7046
Trans-Stilbene	Hexane	298.15	0.00960	0,0092	0.09516
	Cyclohexane		0.01374	0,0141	0.09624
	Heptane		0.01085	0,0110	0.09551
	Octane		0.01241	0,0129	0.09717
	Ethyl Benzene		0.05331	0,0533	0.2653
	Benzene		0.06232	0,0624	0.3340

The results are assessed by calculating the average absolute relative deviation (AAD) defined as follows:

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_{i(exp)} - x_{i(cal)}| \quad (8)$$

Where n is the number of experimental points; $x_{i(cal)}$ is the solubility calculated using GC-NRTL and UNIFAC equation; $x_{i(exp)}$ is the experimental solubility reported in literature Acree Jr (2013).

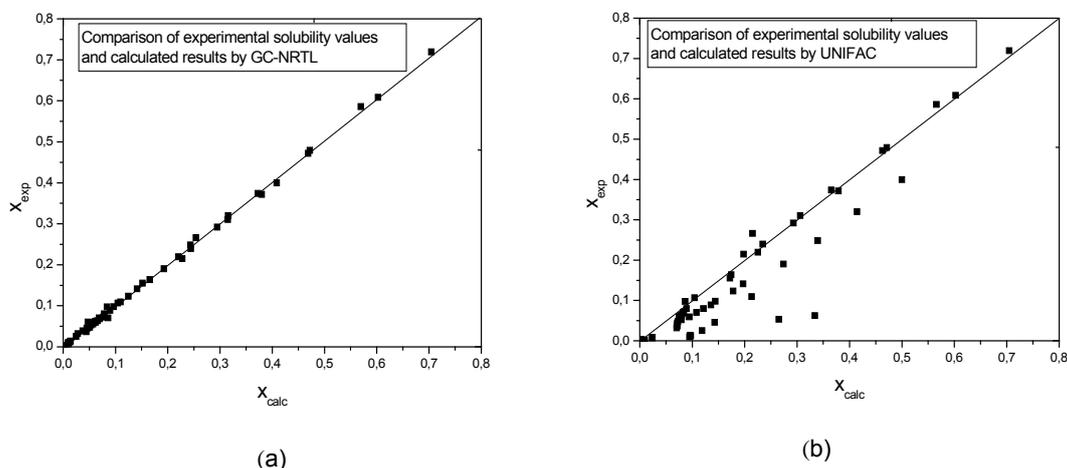


Figure 1: Assessment of the models a) GC-NRTL; b) UNIFAC

The obtained AAD values were 0.001432787 and 0.06656557 for GC-NRTL and UNIFAC models, respectively. This comparison is also shown by Figures 1a and b where clearly the predicted results using the proposed model i.e. GC-NRTL are in a very good agreement with the experimental values, contrarily to UNIFAC where important deviations are shown.

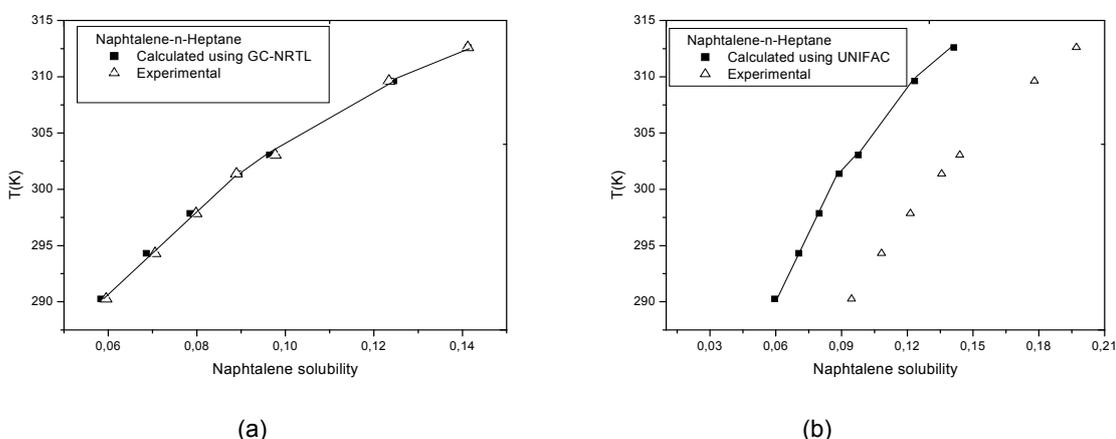


Figure 2: Solid-liquid equilibrium for Naphtalene- n-Heptane system by a) GC-NRTL and b) UNIFAC models

For a better representation of solid-liquid phase equilibrium, the corresponding diagrams are shown for a chosen system, namely Naphthalene in n-Heptane, for which experimental data are reported in the literature (Cui et al, 2009). Figures 2a & b show the comparisons of the obtained results by means of GC-NRTL and UNIFAC with the experimental values. Once more the GC-NRTL results were in a very good agreement with the experimental values, contrarily to UNIFAC.

4. Conclusion

The GC-NRTL model was tested for different binary solid - liquid systems mainly involving current hydrocarbon functional groups like CH_2 , CH_3 , $(\text{CH}_2)_{\text{cycl}}$, C, ACH, ACCH_3 , ACCH_2 , AC and $\text{CH}=\text{CH}$. The agreement between the predicted results by means of the GC-NRTL and the experimental phase equilibrium data is encouraging and the interaction parameters table should be completed to include a greater number of different functional groups.

Generally the models using molecular interaction parameters lead to more accurate results compared to models using group interaction parameters like the GC-NRTL or UNIFAC. This is perhaps due to the fact that any group contribution approach is assumed approximately to be additive.

However the non-availability of the required interaction parameters is also a serious limitation, justifying the introduction of the group contribution concept into the initial equation using molecular interaction parameters.

Also great efforts should be made in improving the minimization techniques very often local minima are reached rather than the global minimum, inducing errors.

References

- Abrams D. S., Prausnitz J. M., 1975, Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, *AIChE Journal*, Vol. 21, No. 1, 1975, p 114-128
- Acree Jr W. E., 2013, IUPAC-NIST Solubility Data Series. 98, Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pure and Organic Solvent Mixtures—Revised and Updated. Part 3. Neat Organic Solvents, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 42, 013105; DOI: 10.1063/1.4775402.
- Bouneb N., Meniai A-H, 2010, Introduction of the group contribution concept into the NRTL model, 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20, *Computer Aided Chemical Engineering* Volume 28, Pages 1769-1774.
- Bouneb N., Meniai A.H., 2013, Temperature effect on the interaction parameters of GC-NRTL model using the genetic algorithm, *Chemical Engineering Transactions*, 35, 1273-1278 DOI: 10.3303/CET1335212
- Derr, E. L., Deal, C. H., 1969, Analytical solution of groups: Correlation of activity coefficients through structural group parameters, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 32, 44.
- Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M., 1975, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.*, 21, 1086-1099
- Guggenheim E. A., 1952, *Mixtures*, Oxford University Press, Oxford, UK.
- Larsen B., Rasmussen L., Fredenslund A., 1987, A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2274-2286.
- Nelder J. A., Mead R. A., 1965, Simplex method for function minimization, *Comput. J.*, 7, 308-13.
- Staverman A. J., 1950, The entropy of high polymer solutions - Generalization of formulae, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas-J. Roy. Neth. Chem. Soc.*, 69, 163-174

Modeling of the solubility of Naproxen and Trimethoprim in different solvents at different temperature

Y. Moudjari, W. Louaer, and A-H. Meniai

Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement, Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri de Constantine 25100, Algeria

Abstract. The study concerns the prediction of the solubility of pharmaceutical compounds such as Trimethoprim and Naproxen in various solvents like Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol and 2-Butanol for the first solute and Chloroform, Octanol and Cyclohexane, for the second one. The solubility prediction was performed using thermodynamic models like the UNIFAC, which is a group contribution method, and the semi-predictive model like NRTL. The required interaction parameters for the NRTL are not available and are calculated by optimizing an objective function involving experimental data reported in the literature for the considered systems. Also the obtained results by means of the UNIFAC model for Naproxen showed deviations from the experimental data and therefore new molecular decompositions to generate new groups are proposed and the corresponding interaction parameters are calculated. The influence of the molecular structure on the behavior of the mixture is also discussed. On the other hand a new group representing the Aromatic Nitrogen (AN) present in Trimethoprim is introduced and new interaction parameters concerning these groups are calculated. Finally it may be concluded that the NRTL model led to the best results for the solubility prediction for pharmaceutical compounds.

1 Introduction

Thermodynamic models are increasingly used by the pharmaceutical industry at different stages of the product and process development and optimization processes. At the product development and formulation stage, various solvents are screened for new pharmaceutical molecules. At the later stage of process development and optimization, appropriate selection of a solvent or a mixture of solvents is critical for the crystallization and other processes. Most of the pharmaceutical molecules are significantly more complex than molecules encountered in oil and chemical industry, with multiple functional polar and hydrogen bonding groups. At the same time, experimental physical property data for most of the pharmaceutical molecules of interest are substantially more limited than data for hydrocarbons and other compounds relevant to oil and gas industries. Generally the solubility of pharmaceutical compounds in various solvents is a key parameter. Its measuring is not always easy and may also be an arduous task when several systems are to be tested. Consequently in this work, the modeling of the solubility of Naproxen (NAP); [2-(6-methoxy-2-naphthyl) propanoic acid] and Trimethoprim (TMP); (2, 4-diamino-5-(3, 4, 5-trimethoxy Benzyl) pyrimidine) was carried out using the group contribution method UNIFAC (UNiversal Functional group Activity Coefficients) [1] and the semi-predictive model NRTL (Non Random Two Liquid) [2]. The choice of these two compounds *i.e.* Naproxen and

Trimethoprim was motivated by the fact that experimental solubility values of these two solutes in different organic solvents were reported in the literature [3] and [4], respectively, hence providing an opportunity to assess the reliability of the results obtained from the considered two models.

2 Thermodynamics

Similarly to other phase Equilibria, the required thermodynamic relations for solid-liquid can be derived starting from the isofugacity criterion [5]:

$$f_i^s = f_i^l \quad (1)$$

where *s* refers to solid state and *l* to the liquid state. The fugacity of the solute in the liquid phase may be expressed as [5]:

$$f_i^l = x_i^l \gamma_i^l f_i^{ol} \quad (2)$$

With f_i^{ol} representing the fugacity of the pure solute in a subcooled liquid state below its melting point. When the solvent does not enter the solid phase, the fugacity of the solid solute remains that of pure solid:

$$f_i^s = f_i^{os} \quad (3)$$

Using Eq. (1), the solubility of the solute *i* in the liquid phase can be calculated by:

$$x_i^l \gamma_i^l = \frac{f_i^{s}}{f_i^{sl}} \quad (4)$$

An expression for the ratio of the standard fugacities can be obtained via a thermodynamic cycle and after some justified simplifications (Gmehling et al., 1992), as follows:

$$\ln \frac{f_i^{s}}{f_i^{sl}} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

with the subscript m designating the melting point. Substituting Eqn. 4 into 5 gives:

$$\ln(x_i^l \gamma_i^l) = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

and hence the solubility x_i^l of a solute in a solvent or solvent mixture which is expressed as:

$$x_i^l = \frac{\exp\left[\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right)\right]}{\gamma_i^l} \quad (7)$$

For the determination of the solubility besides the melting point T_m and the heat of fusion ΔH_m only the activity coefficient of component i is required. While the pure component data can directly be read from the Dortmund Data Bank (DDBST) [6], which presents one of the reliable data bank for pure component and mixture properties. The activity coefficient γ_i can be calculated by means of thermodynamic models

3 Modeling section

3.1 The NRTL equation

The NRTL equation was described in detail for the first time by Renon and Prausnitz (1968) [2] who showed its application to a wide variety of mixtures for the calculation of the fluid phase equilibrium. The model is based on the molecular local composition concept which is expressed as follows:

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^C x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (8)$$

For the binary pair ij , x_{ji} is the local mole fraction of a central molecule i surrounded by molecule j , τ_{ji} and τ_{ij} are adjustable parameters, and $\alpha_{ji} (= \alpha_{ij})$ are the non-randomness parameter in the mixture and they vary from 0.2 to 0.47 [7].

3.2 The UNIFAC equation

UNIFAC is based on the group contribution concept, which assumes that a mixture does not consist of molecules but of functional groups. This reliable and fast technique is described in detail by Fredenslund et al (1977) [1]. According to this model the activity coefficient is expressed as follows:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (9)$$

The first term $\ln \gamma_i^C$ concerns the combinatorial part and takes into account the differences in sizes and shapes of the molecules. It can be calculated using van der Waals volumes R_k and surface areas Q_k of the functional groups. The second term $\ln \gamma_i^R$ is the residual part which takes into account the intermolecular forces. The determination of these two contributions requires the knowledge of volume (R_k) and surface area (Q_k) group parameters as well as binary interaction parameters (a_{mn}) which may or may not be available in the corresponding tables reported in the literature base [8].

For the considered systems all the group interaction parameters are available except those involving a new group denoted as (AN) and consisting of a nitrogen atom on a benzene ring as shown in Figure 1 for Trimethoprim. Therefore these parameters have to be calculated.

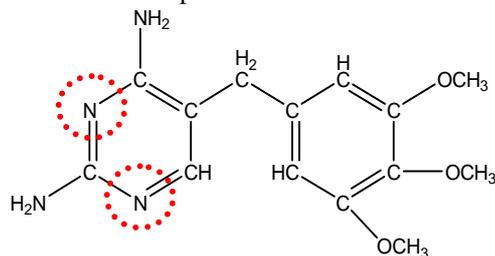


Figure 1. Molecular structure of Trimethoprim [9].

4 Results and discussion

Tables 1 and 2 show experimental solubilities of NAP and TMP as reported in the literature [3] and [4], respectively. It is clear from these tables, for both solutes, that the equilibrium solubility increased with temperature. However for NAP the highest solubility value was obtained in pure Chloroform while the lowest one was in Cyclohexane. This can be explained by the fact that Chloroform is a polar organic solvent which may act as a hydrogen donor for establishing hydrogen bonds and hence a lipophilic hydrocarbon solvent, a fact which might explain the much lower solubility of NAP which may have an induced polarity due to its oxygenated heteroatoms by mean of which it could also act as a proton-acceptor compound. For TMP the order of increasing solubility was Methanol > Ethanol > 1-Propanol > 1-Butanol > 2-Butanol > 2-Propanol. The results suggested that the polarity of the solvents might be the main factor influencing the solubility. Positive deviations from ideality were exhibited for all systems and thus a much lower solubility than the ideal one.

Table 1. Experimental solubility of NAP in mole fraction in pure solvents.

T (K)	Octanol (X * 10 ²)	Cyclohexane (X * 10 ⁴)	Chloroform (X * 10 ²)
293.15	1.342	0.355	1.97
298.15	1.742	0.5867	2.41
303.15	2.024	0.84	2.72
308.15	2.499	1.183	3.278
313.15	2.949	1.639	3.809

➤ $T_m = 427.6$ K [10] ; $\Delta H_m = 31.5$ kJ / mole [11]

Table 2. Experimental solubility of TMP in mole fraction in pure solvents.

T(k)	X _{TMP} *10 ⁴	T(K)	X _{TMP} *10 ⁴
Methanol			
277.02	8.282	309.36	26.49
282.85	10.02	314.12	32.03
288.09	12.01	319.06	39.17
293.03	14.32	323.53	47.1
298.17	17.28	328.15	57.07
304.24	21.71	333.73	71.98
Ethanol			
281.15	3.559	315.24	15.14
287.25	4.605	318.85	17.72
292.64	5.455	323.95	22.26
297.95	6.808	326.65	25.53
302.05	8.332	330.66	30.85
307.85	10.49	335.25	38.77
311.35	12.38		
1-Propanol			
277.35	2.776	308.44	10.9
283.63	3.281	314.54	14.79
288.97	4.141	319.17	18.65
294.05	5.306	323.48	23.12
298.93	6.772	328.57	29.78
303.84	8.66	334.15	39.15
2-Propanol			
277.17	1.093	309.36	6.443
282.82	1.563	315.13	9.1
288.28	2.023	319.53	11.7
293.13	2.552	324.04	15.1
297.57	3.223	328.37	19
304.04	4.677	333.64	24.7
1-Butanol			
276.35	1,57	308.84	10.6
282.63	2,536	313.36	13.3
287.96	3,589	318.45	17.5
292.84	4,727	323.73	23.5
298.46	6,349	329.21	30.6
303.72	8,44		
2-Butanol			
276.85	1.532	308.84	10.06
283.66	1.79	313.35	13.15
290.08	3.002	318.46	17.23
294.67	4.22	323.56	23.09
298.45	5.623	328.66	29.02
303.74	7.581	333.74	37.73

➤ T_m = 473.95 K [12] ; ΔH_m = 46.55 kJ / mole [13]

5 Estimated interaction parameters

The binary group interaction parameters involving AN group with other groups, required for the UNIFAC model as well as the molecular interaction parameters for the NRTL model were retrieved in the present work using the Nelder-Mead method [14] for the minimization of the following objective function (F_{obj}) defined as the sum of the squared deviations between the experimental and calculated mole fractions:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N (x_{i(exp)} - x_{i(cal)})^2 \quad (10)$$

with N denoting the number of data points.

Table 3 lists the results of fitting solubility by NRTL and UNIFAC equations for the nine systems presented in this work the best description of solid-liquid equilibrium was given by the NRTL model that delivers the lowest deviation (RMSD). The relative root mean square deviation of solubility is defined as follows:

$$RMSD = \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i(exp)} - x_{i(cal)}}{x_{i(exp)}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (11)$$

Where n is the number of experimental points; x_{i(cal)} is the solubility calculated using NRTL and UNIFAC equation; x_{i(exp)} is the experimental solubility reported in literature.

The obtained results show that the UNIFAC model for Naproxen showed a large deviations. As shown in Figure 2, Naproxen has a methoxyl group (CH₃O) which is bonded to an aromatic ring to lead to the proposed group ACCH₃O (aromatic methoxyl). From a structural point of view, it is clear that the behavior of this group would be different from the case of being bonded to an aliphatic chain as reported in the reported UNIFAC tables [8]. Therefore binary interaction parameters involving this group had to be calculated, using the expression given by Eqn. 10 as still the objective function.

The estimated interaction parameters of ACCH₃O are shown in Table 5 and their use led to solubility results in a quite good agreement with the data reported in the literature, as confirmed by Table 4 giving the relative root mean square deviation for three systems involving NAP.

Table 3. NRTL and UNIFAC modeling results for NAP and TMP.

System	NRTL RMSD (%)	UNIFAC RMSD (%)
<u>Naproxen</u>		
Octanol	0.9283	33.6369
Cyclohexane	16.0413	40.4328
Chloroform	0.6568	2.432
<u>Trimethoprim</u>		
Methanol	2.9267	10.39
Ethanol	3.1498	29.338
1-Propanol	3.494	6.4097
2-Propanol	3.0242	31.64
1-Butanol	1.9899	2.2616
2-Butanol	2.0908	3.3052

Table 4. UNIFAC and UNIFAC modeling results for NAP.

Systems	UNIFAC _{estm} RMSD (%)	UNIFAC RMSD (%)
NAP/Octanol	1.2173	33.6369
NAP/Cyclohexane	4.5598	40.4328
NAP/Chloroform	2.432	6.6168

Tables 5 and 6 present the obtained binary group and molecular interaction parameters for the UNIFAC and NRTL models, respectively.

Figures 3 and 4 show the predicted results using the NRTL and UNIFAC models together with the experimental and ideal solubility data as function of temperature for the nine considered systems.

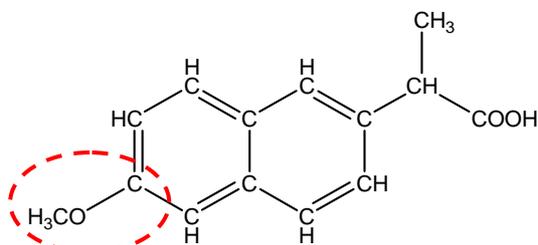


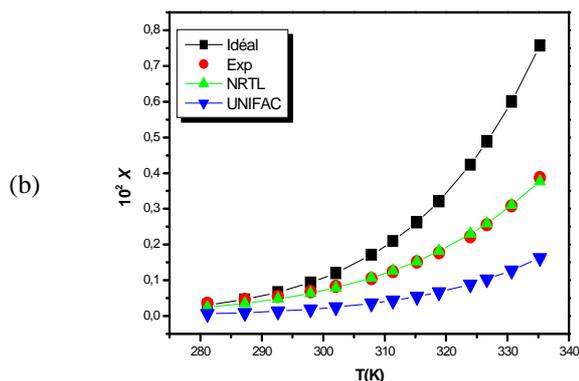
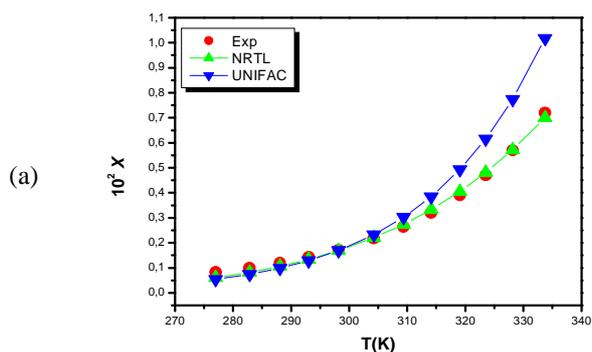
Figure 2. Molecular structure of NAP [15].

Table 6. Binary interaction parameters for NRTL in K ($\alpha_{ij} = 0.3$).

Solute (1)	Solvent (2)	a_{12}	a_{21}
<u>NAP</u> /	Octanol	-40.0547	41.4311
	Cyclohexane	-162.58	191.86
	Chloroforme	-62.79	65.49
<u>TMP</u> /	Méthanol	- 87.85	92.86
	Ethanol	- 63.85	67.18
	1-Propanol	-53.29	55.737
	2-Propanol	-9.41	10.51
	1-Butanol	-42.17	43.91
	2-Butanol	-28.69	29.83

Table 5. Binary group interaction parameters (a_{mn}) in (K) for UNIFAC including AN and ACCH₃O groups.

a_{mn}	AC/ACH	ACNH ₂	ACCH ₂ /ACCH	CH ₃ O	AN	ACCHO ₃ O	COOH	CH ₃ OH	CH ₃ /CH ₂	OH
AC/ACH	0	648.2	167	32.14	199.19	123.22	537.4	637.35	-11.12	636.1
ACNH ₂	64	0	762.8	285.36	-97.15	n.c	0	1139	-118.1	-17.4
ACCH ₂ /ACCH	-146.8	664	0	213.1	53.32	175.23	872.3	603.25	-69.7	803.2
CH ₃ O	52.13	-46.39	65.69	0	78.86	n.c	664.6	238.4	83.36	237.7
AN	110.14	324.62	-104.99	39.798	0	n.c	n.c	-520	-149.5	-410.4
ACCH ₃ O	98.745	n.c	238.05	n.c	n.c	0	508.275	n.c	561.285	494.025
COOH	62.32	0	89.86	-338.5	n.c	-208.15	0	1020	315.3	-151
CH ₃ OH	-50	489.7	-44.5	-128.6	-40	n.c	-289.5	0	16.51	249.1
CH ₃ /CH ₂	61.13	920.7	76.5	251.5	318.5	645.294	663.5	697.2	0	986.5
OH	89.6	-52.39	25.82	28.06	-25.86	122.31	199	-137.1	156.4	0



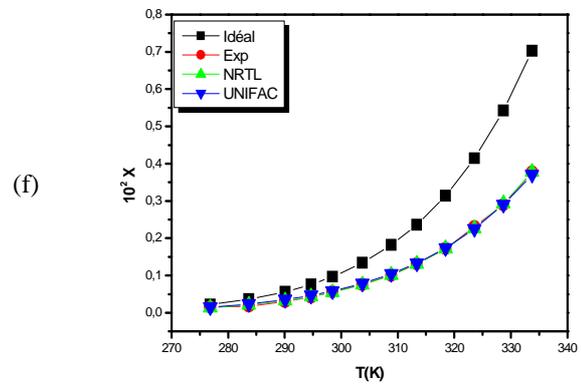
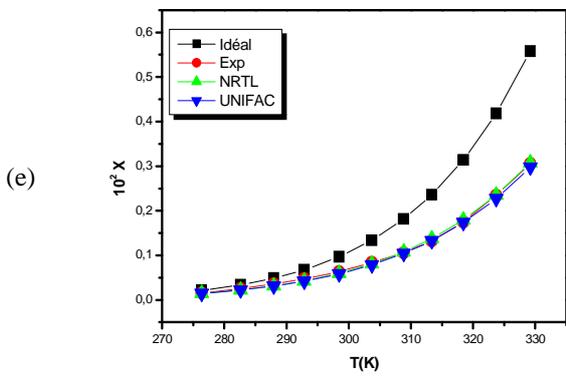
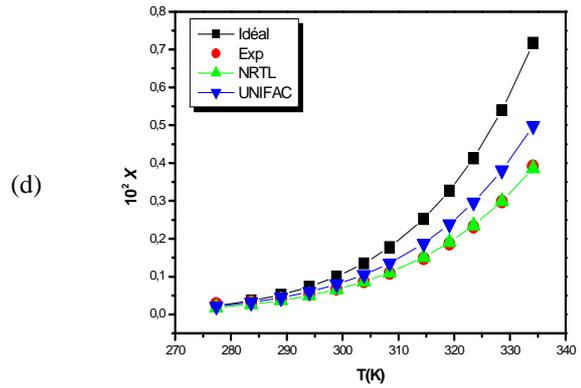
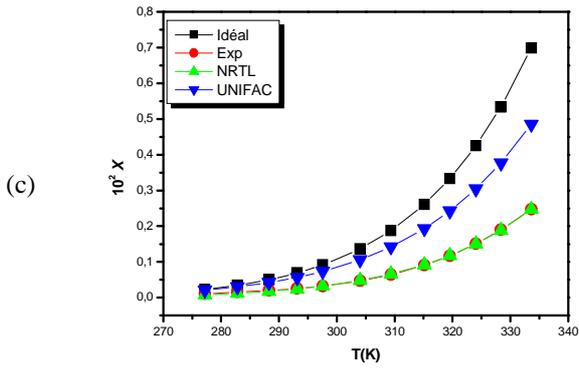
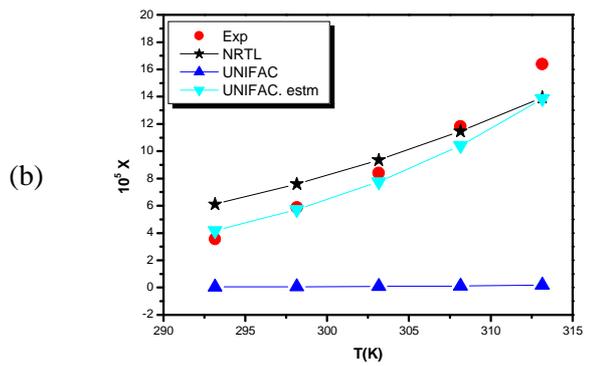
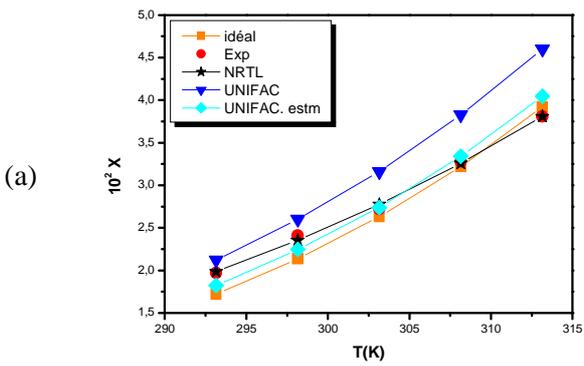


Figure 3. Mole fraction solubility of TMP in various solvents: (a) methanol; (b) ethanol; (c) 2-propanol; (d) 1-propanol; (e) 1-butanol; (f) 2-butanol.



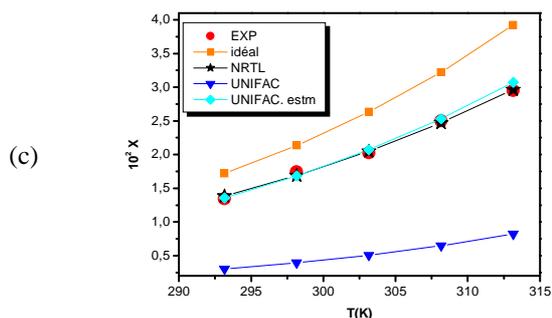


Figure 4. Mole fraction solubility of NAP in various solvents; (a) Octanol; (b) Chloroform; (c) Cyclohexane.

6 Conclusion

The present study has clearly demonstrated the importance of modeling solid-liquid phase equilibria, particularly for sensitive industrial fields like pharmaceuticals. However, the influence of the molecular structure decomposition into groups, on the accuracy of activity models like the UNIFAC has also been showed. Globally the models using molecular interaction parameters led to more accurate results compared to models using group interaction parameters like the UNIFAC. This is perhaps due to the fact that any group contribution approach is assumed approximately to be additive.

Appendix: Calculation of (RK) and (QK) of "AN" and "ACCH3O" groups

$$R_{(AN)} = \frac{V_w(AN)}{15.17} \quad (12)$$

$$V_w(AN) = 5.19876 \text{ (Bondi 1968.)}$$

$$R_{(AN)} = 0.3427$$

$Q_{(AN)}$ were obtained by means of the following simple relationships [16]:

$$Q_{(AN)} = \frac{(z-2)R_{AN}}{z} + \frac{2(1-l_i)}{z} \quad (13)$$

$$Q_{(AN)} = 0.2742$$

z the coordination number, assumed to be equal to 10 and l_i is the bulk factor; it was assumed that $l_i = 1$ for cyclic molecules[16]

$$R_{(ACCH3O)} = R_{(AC)} + R_{(CH3O)} \quad (14)$$

$$R_{(ACCH3O)} = 1.5012$$

$$Q_{(ACCH3O)} = Q_{(AC)} + Q_{(CH3O)} \quad (15)$$

$$Q_{(ACCH3O)} = 1.208$$

References

1. R.C. Reid, B.E. Poling, J.M. Prausnitz, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987

2. H. Renon, J.M. Prausnitz, *ALChEJ* **14** 135 (1975)
3. C.P. Mora, F. Martinez, *Fluid Phase Equilib.* **255** 70 (2007)
4. A. Jouyban, *Handbook of solubility data of pharmaceutical*, CRC Press, USA, 2010
5. I. Hahnenkamp, J. Gmehling, *Inter Journal of pharmaceuticals* **388** 73 (2010)
6. Dortmund Data Bank (DDBST), Oldenburg, 2008 [http:// www.ddbst.de](http://www.ddbst.de)
7. D. Wei, L. Chen, *Fluid Phase Equilib.* **277** 9 (2009)
8. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/info/UNIFACgroups.html>
9. N. Li, Y.-H. Zhang, *J.Pharm and Biomedical Analysis* **38** 370 (2005)
10. G.L. Perlovich, S.V. Kurkov, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **57** 411 (2004)
11. D.P. Pacheco, F. Martinez, *Fluid Phase Equilib.* **277** 9 (2009)
12. N. Li, Y.-H. Zhang, *J.Pharm and Biomedical Analysis* **39** 824 (2005)
13. P.G. Rao, K.R. Prakash, *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **71** 175 (1991)
14. J.A. Nelder and R. Mead, *Comput. J.* **7** 308 (1965)
15. G.A. Rodriguez, D.R. Delgado, *Fluid Phase Equilib.* **320** 49 (2012)
16. U. Domanska, A. Pobudkowska, *Fluid Phase Equilib.* **206** 341 (2003)

Abstract

In this work a new group contribution method is introduced into the original NRTL model To lead to the proposed model **GC-NRTL modified** (Group Contribution NRTL modified).

The peculiarity of the developed model is taking into account the entropic term which is directly related to the geometric parameters of groups. The enthalpy contribution is calculated by the NRTL equation.

The GC- NRTL modified model was tested for 322 solid-liquid binary systems mainly involving 45 functional groups like CH₂, OH, COOH, ACH, ACOH, ACNH₂, CH₃CO, H₂O, CH₃CN, CH₃Cl₃, CH₃OH.....etc. 916 estimated interaction parameters of these groups allowed the prediction of the solubility in the various systems studied.

The results obtained by means of the GC-NRTL modified are in very good agreement with the experimental values, which confirms the reliability of the new developed approach.

The solubility predicted by means of the GC-NRTL modified model is satisfactory to excellent, the relative deviation (AARD) is **8.56%**, contrarily to the case when using UNIFAC model whose the relative deviation is **107.238%**.

The model validation was performed by constructing phase diagrams for 16 new Liquid-Solid systems with eutectic; the results are very satisfactory and encouraging.

Keywords: Liquid-Solid equilibrium, NRTL, group contribution concept.

Résumé

Dans le présent travail une nouvelle méthode de contribution de groupe est introduite dans le NRTL original pour donner le **GC-NRTL modifié** (Groupe Contribution NRTL modifié).

La particularité du modèle développé est la prise en compte du terme entropique qui est directement lié aux paramètres géométriques de groupes. La contribution enthalpique est calculée par l'équation NRTL.

le modèle GC-NRTL modifié a été testé sur 322 systèmes binaires Solide-Liquide impliquant principalement 45 groupes fonctionnels courants comme CH₂, OH, COOH, ACH, ACOH, ACNH₂, CH₃CO, H₂O, CH₃CN, CH₃Cl₃, CH₃OH.....ect). 916 paramètres d'interaction de ces groupements estimés ont permis la prédiction des solubilités dans les différents systèmes étudiés.

Les résultats obtenus avec GC-NRTL modifié sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales, ce qui confirme la fiabilité de la nouvelle approche développée.

Les solubilités prédites par le modèle GC-NRTL modifié sont satisfaisants, voire excellentes, la déviation relative (AARD) est **8.56 %**, contrairement à celles obtenues par UNIFAC dont la déviation relative est **107.23 %**.

La validation du modèle a été réalisée en construisant les diagrammes de phase (S-L) pour 16 nouveaux systèmes présentant un eutectique, les résultats sont très satisfaisants et encourageants.

Mots clés: Equilibres Liquide-Solide, NRTL, Concept de contribution de groupes.

ملخص

في هذا العمل تم عرض نهجا جديدا حيث تم دمج مفهوم مساهمة المجموعات في معادلة NRTL لإعطاء نموذج GC-NRTL modifié (مساهمة المجموعات NRTL المتطور). خصوصية النموذج المتطور GC-NRTL modifié تكمن بالأخذ بعين الاعتبار المساهمة التركيبية التي ترتبط مباشرة بالمعايير الهندسية للمجموعات، أما المساهمة الحرارية فتستند ببساطة على الحساب باستخدام معادلة NRTL. تم اختبار نموذج GC-NRTL modifié في 322 نظام ثنائي صلب - سائل التي تتكون أساسا على 45 مجموعة وظيفية مثل CH_3OH ، CH_3CN ، CH_3Cl_3 ، H_2O ، CH_3CO ، ACNH_2 ، ACOH ، ACH ، COOH ، OH ، CH_2 ... إلخ .

النتائج المتحصل عليها باستخدام نموذج GC-NRTL modifié هي في اتفاق جيد جدا مع القيم التجريبية، مما يؤكد مصداقية النهج الجديد المتطور.

قيم الذوبانية المتحصلة باستخدام نموذج GC-NRTL modifié مرضية إلى ممتازة حيث الفارق النسبي AARD يساوي 8.56%، على عكس القيم المتحصلة عليها باستخدام UNIFAC فالفارق النسبي هو 107.23%. التحقق من صحة النموذج من خلال إنشاء مخططات المرحلة حيث تم اختبار نموذج GC-NRTL modifié في 16 نظام جديد محتويا على نقطة "سهل الانصهار" (eutectique). وكانت النتائج مرضية للغاية ومشجعة.

الكلمات المفتاحية : التوازن سائل - صلب ، NRTL ، مفهوم مساهمة المجموعات.