

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère De l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique

Université Mentouri-Constantine
Faculté des Sciences de l'ingénieur
Département de Chimie Industrielle

N^o d'ordre :
Série :

Mémoire
Présente pour l'obtention du diplôme de master
Option Génie chimique

Avec le thème :

**PREDICTION DE LA SOLUBILITE DES
SOLUTES ORGANIQUES DANS LE CO2
SUPERCRITIQUE PAR LA METHODE
D'OPTIMISATION DE NELDER-MEAD**

Présenté par :
Mr.GOUTA Kheireddine
Mr.SAOUD Abdelmalek

Encadré par :
Mme. BEZAZE Hassina Epouse Ramoul

Soutenu le : / / 2012

Promotion : 2011-2012

SOMMAIRE

- Remerciements
- Liste des tableaux
- Liste des figures
- Nomenclature

Introduction générale1

Chapitre 1

GENERALITES SUR LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

1.1 Historiques.....4

1.2 Définitions fondamentales.....4

1.3 Propriétés.....5

1.4 Le dioxyde de carbone comme un fluide supercritique.....7

1.5 L'addition du CO₂ supercritique comme un co-solvant8

1.6 Différentes applications du CO₂ supercritique8

1.7 L'extraction par supercritique.....11

1.8 Conclusion13

Chapitre 2

MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASE SOLIDE –LIQUIDE A HAUTE PRESSION

2.1 Introduction.....15

2.2 Les équations d'état (EOS).....17

2.2.1 Equations d'état cubiques	17
2.2.1.1 Forme générale.....	17
2.2.1.1.1 L'équation d'état de Redlich-Kwong (RK)	18
2.2.1.1.2 Equation d'état de Soave (SRK).....	19
2.2.1.1.3 L'équation d'état de Peng et Robinson (1976).....	19
2.2.1.1.4 L'équation d'état de Peng et Robinson (1978).....	20
2.3 Les Règles de mélange (MR)	22
2.3.1 Règle du mélange quadratique de van der Waals (VDW).....	22
2.3.2 Règle de mélange de Wong Sandler(W.S).....	23
2.4 Règles de mélange et coefficients de fugacité.....	24
2.5 L'équilibre liquide-solide.....	25
2.5.1 Introduction.....	25
2.5.2 Modèles thermodynamiques.....	26
2.5.3 Algorithmes de calcul des équilibres liquide –solide à haute pression.....	28
2.5.3.1 Calcul des propriétés critiques.....	28
2.5.3.1.1 Estimation des propriétés critiques.....	28
2.5.3.1.2 Temperature d'ébullition.....	29
2.5.3.1.3 Volume molaire du liquide à saturation.....	29
2.5.3.1.4 L'estimation du Pression de la saturation.....	30
2.6 Conclusion.....	30

Chapitre 3

OPTIMISATION PAR NELDER MEAD (SIMPEXE)

3.1 Introduction.....	32
-----------------------	----

3.2 La méthode du simplexe et ses évolutions.....	32
3.2.1 Méthode basique du simplexe.....	32
3.2.2. Méthode modifiée du simplexe.....	33
3.3 Méthode du simplexe de Nelder et Mead	33
3.4 L’algorithme de la Méthode du Simplexe.....	34
3.5 Critères d’arrêt du simplexe	37
3.6 Algorithme de calcul.....	38
3.7 Conclusion	39

Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1 Prédiction de la solubilité de composés organiques dans le CO₂ supercritique.....	42
4.1 .1 Utilisant la règle de mélange de Van Der Walls.....	42
4.1 .2 Utilisant la règle de mélange de WONG SANDLER	49
Conclusion générale.....	58
Références bibliographique	60
Annexes	62

Résumé

Un grand nombre de procédés industriels nécessitent des hautes pressions dans certaines de leurs étapes, particulièrement celles faisant intervenir des techniques séparatives telles que la distillation, l'absorption, l'évaporation, etc.

Cependant la connaissance de ces conditions expérimentalement n'est pas toujours facile à réaliser. Il est donc essentiel de disposer de modèles thermodynamique capables de prédire le plus efficacement possible les équilibres entre phases jusqu'au point critique pour le calcul d'équilibres solide-liquide, et ce modèle est repose sur la combinaison d'une équation d'état avec une règle de mélange adéquate.

Par conséquent la présente étude concerne principalement deux points essentiels :

- La détermination des certains paramètres afin d'estimer la pression de saturation intervenant dans le critère d'équilibre solide-liquide utilisant une méthode d'optimisation basée sur la technique de simplexe de Nelder Mead ;
- Le problème du choix de la combinaison Equation d'état-Règle de mélanges la plus adéquate pour des systèmes donnés pour prédire la solubilité des solutés organiques (BA,PH,AN,PCP,HCB,HMB) dans le CO₂ supercritique;

Les résultats obtenus ont bien montrés la fiabilité des équation d'état cubique (PR,RK,S) et la règle de mélange de Van Der Walls .

MOTS CLES/

Fluide supercritique / Extraction supercritique / Wong Sandler / Equation d'état / Equilibre de phases/ Haute pression/ Nelder Mead/

ملخص

العديد من الطرائق الصناعية تتطلب في بعض خطواتها استعمال الضغوط العالية، لا سيما تلك التي تنطوي على تقنيات الفصل، مثل التقطير التبخر، والاستيعاب، وما إلى ذلك....

بينما، معرفة هذه الشروط التجريبية ليست سهلت التحقيق دائما، ولذلك فمن الضروري اقتراح نماذج ترموديناميكية ذات فعالية كبيرة في الوصول الى مرحلة نقطة التوازن الحرج من اجل حساب مكونات التوازنات الصلبة والسائلة، وتستند هذه النماذج على مجموعة من معادلات الحالة للمادة مع قاعدة الخلائط المناسبة ولذلك هذه الدراسة تتعلق أساسا بنقطين رئيسيين:

- تحديد معايير معينة لتقدير ضغط التشبع المشارك في اختبار لتوازن المكونات الصلبة والسائلة باستخدام الأسلوب الأمثل على أساس تقنية نالدر ميد.

- مشكلة اختيار التركيب الأنسب لأنظمة معادلة الحالة - قاعدة الخلائط محددة لقياس ذوبانية بعض

المركبات العضوية المستعملة (BA,PH,AN,PCP,HCB,HMB) في ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها موثوقية جيدة لمعادلات الحالة التكميلية (PR,RK,S) مع قاعدة الخلائط فان دير والس.

كلمات المفتاحية :

السوائل فوق الحرجة / استخراج فوق الحرجة / وونغ ساندلر / معادلة الحالة / مرحلة توازن / ارتفاع الضغط / نالدر ميد