

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE CONSTANTINE 3



FACULTE DE GENIE DES PROCÉDES PHARMACEUTIQUES

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire de Master

Filière : **Génie des Procédés**

Spécialité : **Génie Chimique**

**CORRELATION DE LA SOLUBILITE DES SOLIDES DANS
LES FLUIDES SUPERCRITIQUES PAR EQUATIONS D'ETAT
CUBIQUES**

Utilisant Excel et vba

Dirigé par :

M^{me} Koutchoukali Ouahiba

Grade :

Présenté par :

Aliouat Houda

Chamekh Douaa Kawter

Kouachi Asma

Année Universitaire : 2014/2015

Session : Septembre

Table des matières

Titre	Page
Table des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	
Introduction générale	1
Chapitre 1. Analyse bibliographique et théorie	
1.1. Introduction	3
1.2. Fluides supercritiques	3
1.2.1. Définition des fluides supercritiques	3
1.2.2. Propriétés des fluides supercritiques	5
1.2.3. Avantages et inconvénients du CO ₂ supercritique	5
1.3. Equilibre solide-fluide supercritique	6
1.3.1. Solubilité des solides dans les fluides supercritiques	6
1.3.2. Thermodynamique des équilibres solide- fluide supercritique	7
1.4 Conclusion	9
Chapitre 2. Equations d'état cubiques et règles de mélange	
2.1. Introduction	10
2.2. Equations d'état cubiques	10
2.2.1. Formulation mathématique des équations d'état	10
2.2.2. Equation d'état de van der Waals (VDW)	11
2.2.3. Equation de Redlich- Kwong (RK)	15
2.2.4. Equation de Redlich- Kwong-Soave (RKS)	16
2.2.5. Equation de Peng-Robinson (PR)	17
2.2.6. Modification de Stryjek-Vera pour l'équation de Peng-Robinson (PRSV)	18
2.3. Règles de mélange et coefficient de fugacité	20
2.3.1. Règle de mélange van der Waals 1 et 2	20
2.3.2. Règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid	22
2.3.3. Application des règles de mélange aux équations d'état et coefficient de fugacité	22
2.3.3.1. Coefficient de fugacité pour Redlich-Kwong Soave	22
2.3.3.2. Coefficient de fugacité pour Peng-Robinson	22

2.3.3.3. Coefficient de fugacité pour Stryjek-Vera	23
2.4. Conclusion	23
Chapitre 3. Estimation des propriétés physiques des corps purs	
3.1. Introduction	24
3.2. Méthodes d'estimation de la température et pression critiques	24
3.2.1. Méthode de Lydersen	25
3.2.2. Méthode de Joback	25
3.2.3. Méthode d'Ambrose	26
3.2.4. Méthode de Constantinou-Gani	26
3.2.5. Méthode de Fedors	27
3.2.6. Méthode de Klincewicz	27
3.3. Méthode d'estimation du facteur acentrique	28
3.3.1. Méthode de Lee-Kesler	28
3.3.2. Méthode des 3/7	28
3.4. Méthode d'estimation de la pression de vapeur du soluté	28
3.4.1. Equation de Clausius-Clapeyron	29
3.4.2. Equation d'Antoine	29
3.4.3. Méthode de Riedel	30
3.4.4. Corrélation de Lee-Kesler	31
3.4.5. Méthode d'Ambrose-Walton	31
3.4.6. Equation de Wagner	32
3.5. Résultats	32
3.6. Conclusion	42
Chapitre 4. Calcul de la solubilité des composés solides Dans le fluide supercritique	
4.1. Introduction	43
4.2. Interprétation des résultats	44
4.3. Discussion des résultats	60
4.4. Conclusion	61
Conclusion générale	
Conclusion général	62
Références Bibliographiques	
Références Bibliographiques	

Annexes :

Annexe1

Annexe A. Exemple d'application de la Méthode de contribution de groupe a

Annexe B. Résolution Analytique de l'équation d'état Cubique c

Annexe C. Formulation d'une équation d'état cubique e

Annexe D. Règles de mélange et de pondération d'un mélange binaire g

Annexe2 Les tableaux utilisés h

Annexe3 Programme Fortran pour le calcul de la pression de sublimation par la méthode de Wagner n

Résumé

Dans ce travail, nous avons appliqué les équations d'état cubiques de Redlich-Kwong-Soave, Peng-Robinson et Peng-Robinson-Stryjek-Vera pour corréliser les données de solubilité des substances solides pharmaceutiques dans le CO₂ supercritique en combinaison avec les deux règles de mélange classiques de van der Waals 1 et 2. Les résultats des différentes combinaisons équation d'état-règle de mélange sont comparés aux données expérimentales de solubilité dans le but de déterminer la combinaison la plus adéquate pour représenter de tels mélanges. Nous avons également mis en évidence l'importance des méthodes d'estimations des propriétés critiques et autres grandeurs des corps purs sur la qualité des résultats. A la lumière des résultats obtenus, l'équation d'état cubique de Peng-Robinson-Stryjek-Vera en combinaison avec la règle de van der Waals 2 s'avère la plus appropriée pour estimer la solubilité.

Mots clé :

Equilibre solide-fluide supercritique – fluide supercritique – équation d'état cubique – règle de mélange – solubilité – propriétés critiques.

المخلص

تهدف الدراسة إلى علاقة ذوبان المواد الصلبة مع المائع فوق الحرج عن طريق معادلات الحالة من الدرجة الثالثة وإلى مطابقة النتائج التجريبية المتحصل عليها في الدراسات السابقة مع النماذج الرياضية التي تسعى لتطويرها والتحقق من صحتها و مدى ارتباطها بتوازن المادة الصلبة مع المائع فوق الحرج في درجة ضغط عالية. كما تسعى لمعرفة مدى ذوبان المواد الصيدلانية الصلبة في المائع فوق الحرج (ثاني اوكسيد الكربون) عن طريق معادلات الحالة من الدرجة الثالثة التي تستعمل خصيصا لدراسة المخاليط الثنائية. وباعتبار أن التفاعلات جزئية بين المخاليط الثنائية فمننا بدراسة معامل التصادم بين الثنائية (المادة الصلبة-المائع فوق الحرج). كما درسنا الخصائص الكيميائية العادمة للمواد الصيدلانية والنموذج الافضل لتقديرها. وتطبيق قواعد خاصة بالمخاليط تساعدنا على اختيار النموذج الافضل و الانسب لحساب نسبة الذوبان بين(المادة الصلبة- المائع فوق الحرج) وبهذا نحصل على نتائج مشابهة للنتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية:

توازن المادة الصلبة و المائع فوق الحرج – معادلات الحالة من الدرجة الثالثة – الخصائص العادمة – قواعد خاصة بالمخاليط – المائع فوق الحرج (ثاني اوكسيد الكربون) .