

9/97
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
SUJET
Ecole Nationale Polytechnique

ETUDE DE L'EQUILIBRE DE PHASES DES
SYSTEMES CO₂-LIMONENE, CO₂-CITRAL ET
CO₂-CINEOLE AU VOISINAGE DU CO₂
SUPERCRITIQUE

Proposé et dirigé par:

Mme: O. BENSEBIA

Etudié par:

LAMOUDI Abdesselam

Juillet 1997

Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Hassan Badi, El-Harrach

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة
BIBLIOTHEQUE
SUJET
Ecole Nationale Polytechnique

ETUDE DE L'EQUILIBRE DE PHASES DES
SYSTEMES CO₂-LIMONENE, CO₂-CITRAL
ET CO₂-CINEOLE AU VOISINAGE DU CO₂
SUPERCRITIQUE

Proposé et dirigé par:

Mme: O. BENSEBIA

Etudié par:

LAMOUDI Abdesselam

Juillet 1997

Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Hassan Badi, El-Harrach

Dédicaces



Je dédie ce modeste travail:

A mes parents, que je ne remercierai jamais assez;

A mes soeurs et mes frères pour leurs encouragements;

A tous ceux qui me sont chers.

A. Lamoudi

Remerciements

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Je tiens à remercier vivement Mme O. Bensebia, chargée de cours à l'U.S.T.H.B., pour avoir proposé et dirigé ce travail en y accordant le plus grand soin.

Je remercie également, Mme R. Derriche, chargée de cours pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mr E. Benyoussef, chargé de cours et Mme Y. Dahoun maître assistante, et ce pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Je veux exprimer ma gratitude à M. Sator S. pour son aide précieuse, ainsi qu'à M. M'Raoui A. et M. Isabachen S. pour leur aide lors de la mise en forme de ce document.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

ملخص : هذا العمل يتمثل في دراسة امكانية استخلاص الزيوت الاساسية بواسطة سوائل في درجة عليا ، بصفة خاصة ثاني اوكسيد الكربون .

في هذا الاطار سنتطرق في الاول الى دراسة ترموديناميكية اين نرتكز اساسا على توازن الاطوار في جمالات ذات عنصر في حالة درجة عليا نتبع بوصف لمخططات الاطوار في حالة الخليط الثنائي و الثلاثي بواسطة حساب عددي.

Résumé:

Ce travail consiste à étudier la faisabilité de l'extraction d'huiles essentielles par fluides supercritiques et plus particulièrement le Dioxyde de carbone.

Dans ce contexte, on présente tout d'abord, une étude thermodynamique portant sur les équilibres liquide-vapeur des systèmes où un des constituants est à l'état supercritique. Suivi d'une description des diagrammes de phases pour le cas de mélanges binaires et ternaires grâce à un calcul numérique.

Abstract:

This work consists of study the possibility of essential oils extraction with supercritical fluids, particularly Carbon dioxide.

In this context, we present first a thermodynamical study in which we develop phase equilibrium for systems containing one supercritical component and we continue by a description of phase diagrams for binary and ternary mixture, using numerical calculations.

Table des matières

Introduction

Chapitre I Les fluides supercritiques

I.1 Définition d'un fluide supercritique

I.2 Propriétés physiques des fluides supercritiques

I.3 Propriétés physico-chimiques du CO₂

I.3.1 Isotherme (P,V) du CO₂

I.3.2 Diagramme de phases (P,T) du CO₂

I.3.3 Pouvoir solvant du CO₂

I.3.4. Addition d'un co-solvant ou entraîneur

Chapitre II Etude de l'extraction par fluides supercritiques

II.1 Procédés supercritiques

II.1.1 L'extraction fluide-solide

II.1.2 Fractionnement fluide-liquide

II.1.3 Principe du procédé d'extraction par CO₂ supercritique

II.2 Description du phénomène physique

II.2.1 Diagrammes de phases ayant un constituant à l'état supercritique

II.2.1.a Diagramme de phases des mélanges binaires

II.2.1.b Diagramme de phases des mélanges ternaires

Chapitre III Etude thermodynamique

III.1 Condition d'équilibre entre phases

III.2 Calcul des fugacités

III.2.1 En phase vapeur

III.2.2 En phase liquide

III.3 Equilibre liquide-vapeur à partir d'une équation d'état

III.4 Les équations d'état, les règles de mélanges et expressions du coefficient de fugacité

III.4.1 Les équations d'état

III.4.1.a l'équation de Redlich-Kwong

III.4.1.b l'équation de Soave-Rdlich-Kwong

III.4.1.c l'équation de Peng-Robinson

III.4.2 Les règles de mélange

III.4.3 Expressions du coefficient de fugacité

III.5 Calcul du facteur de compressibilité

chapitre IV Méthodes de calcul des équilibres liquide-vapeur

IV.1 Calcul du flash isotherme

Equations de bilan de matière

Equations d'équilibre

IV.1.1 Méthode de Rachford-Rice

IV.2 Méthodes numériques de résolution

IV.2.1 Méthode de Newton-Raphson

IV.2.2 Méthode de Von Mises

IV.2.3 Méthode du promoteur de convergence de Wegstein

IV.3 Détermination des caractéristiques des corps purs et des mélanges

IV.4.1 Détermination des caractéristiques des corps purs par la méthode de contributions de groupes

IV.4.2 Détermination des coefficients d'interaction binaires

Chapitre V Calcul

V.1 Estimation des propriétés physiques

V.2 Calcul des équilibres liquide-vapeur

V.2.1 Structure du programme

V.2.2 Résultats

V.2.2.1 Equilibre liquide-vapeur des systèmes binaires

V.2.2.2 Equilibre liquide-vapeur des systèmes ternaires

Conclusion

Bibliographie

Annexes

Notations principales

a	paramètre d'attraction des équations d'état;
A	$=aP/(RT)^2$;
b	covolume des équations d'états;
B	$=bP/(RT)$;
f	fugacité;
K	constante d'équilibre;
k_{ij}	coefficient d'interaction binaire;
m	terme correctif des équations d'état;
n	nombre de moles;
P	pression;
Q	fonction objective;
R	constante des gaz parfaits;
T	température;
V	volume molaire;
V/F	taux de vaporisation;
x_i	fraction molaire du composé i en phase liquide;
y_i	fraction molaire du composé i en phase vapeur;
x	vecteur composition en phase liquide;
y	vecteur composition en phase vapeur;
z_i	fraction molaire du composé i dans l'alimentation;
z	vecteur composition de l'alimentation;
Z	facteur de compressibilité;
α	fonction de réajustement des équations d'état;
ϕ	coefficient de fugacité
ω	facteur acentrique de Pitzer;
μ	potentiel chimique;

indice

- c critique;
- i composé i;
- ij binaire i-j;
- m mélange;
- r réduit;
- 0 référence;

Exposant

- * état de gaz parfait;
- v vapeur;
- l liquide;
- (0) fluide de référence;
- (1) fluide réel;

Introduction:

Les fluides supercritiques font actuellement l'objet d'un très vif intérêt, les recherches concernant leur utilisation connaissent un développement spectaculaire dans les pays aux technologies les plus avancés (USA, JAPON, ALLEMAGNE) car leurs propriétés physico-chimiques particulières permettent d'envisager leur application dans de nombreux domaines.

Avec de nombreuses études sur pilotes et la mise en oeuvre de quelques unités de production dans le monde, les applications des fluides supercritiques (FSC) en extraction, séparation et purification sont maintenant bien connues, les plus importants développements à l'échelle industrielle se rencontrent dans les secteurs du pétrole et de l'agro-alimentaire.

L'extraction par (FSC) et particulièrement l'extraction par le dioxyde de carbone supercritique fait l'objet d'investigations plus approfondies et un grand nombre de laboratoires de recherches-développement s'y intéressent et quelques applications industrielles commencent à voir le jour.

Cette technique séduisante en particulier du fait de la mise en oeuvre d'un solvant non toxique et "naturel" à de multiples applications essentielles mais son développement se heurte à des problèmes d'ordre économique et théorique.

En effet, les installations hautes pressions sont fort onéreuses. Par ailleurs, la mise en oeuvre de modèles thermodynamiques et mathématiques qui permettent de prévoir les équilibres de phases en présence d'un fluide supercritique, est des plus ardues. De nombreux travaux de recherches allant dans ce sens sont en cours de part le monde.

Cependant, les équilibres de phase restent souvent méconnus, du moins dans les conditions particulières d'emploi des fluides supercritiques. Aussi, est-il nécessaire de les estimer de manière aussi précise que possible, à partir de quelques résultats expérimentaux disponibles.

L'objectif de notre travail est l'étude de l'équilibre de phases des systèmes CO₂-Limonène, CO₂-Citral et CO₂-Cinéole.

Dans une première partie on déterminera les paramètres des équations d'état (T_c, P_c, ω) des composés des huiles essentielles.

Introduction

Dans la seconde partie une prévision de l'équilibre de phases des différents systèmes sera établie.

CHAPITRE I

LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

I. Les fluides supercritiques:

I.1 Définition d'un fluide supercritique:

Les corps purs peuvent se trouver soit à l'état solide, soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux. Dans le diagramme température-pression représenté sur la figure 1[1], les régions correspondant à ces trois états sont séparées par les courbes de changement d'état concourantes au point triple.

Il se trouve que la courbe de vaporisation (liquide-gaz) présente un point d'arrêt, dit point critique, correspondant à un couple de pression-température (P_c , T_c) assez facile à atteindre pour la plupart des composés. Au-delà de ce point critique ($P > P_c$ et $T > T_c$) un seul état existe: le fluide est dit supercritique et présente des propriétés très particulières sur lesquelles vont reposer les procédés de mise en oeuvre.

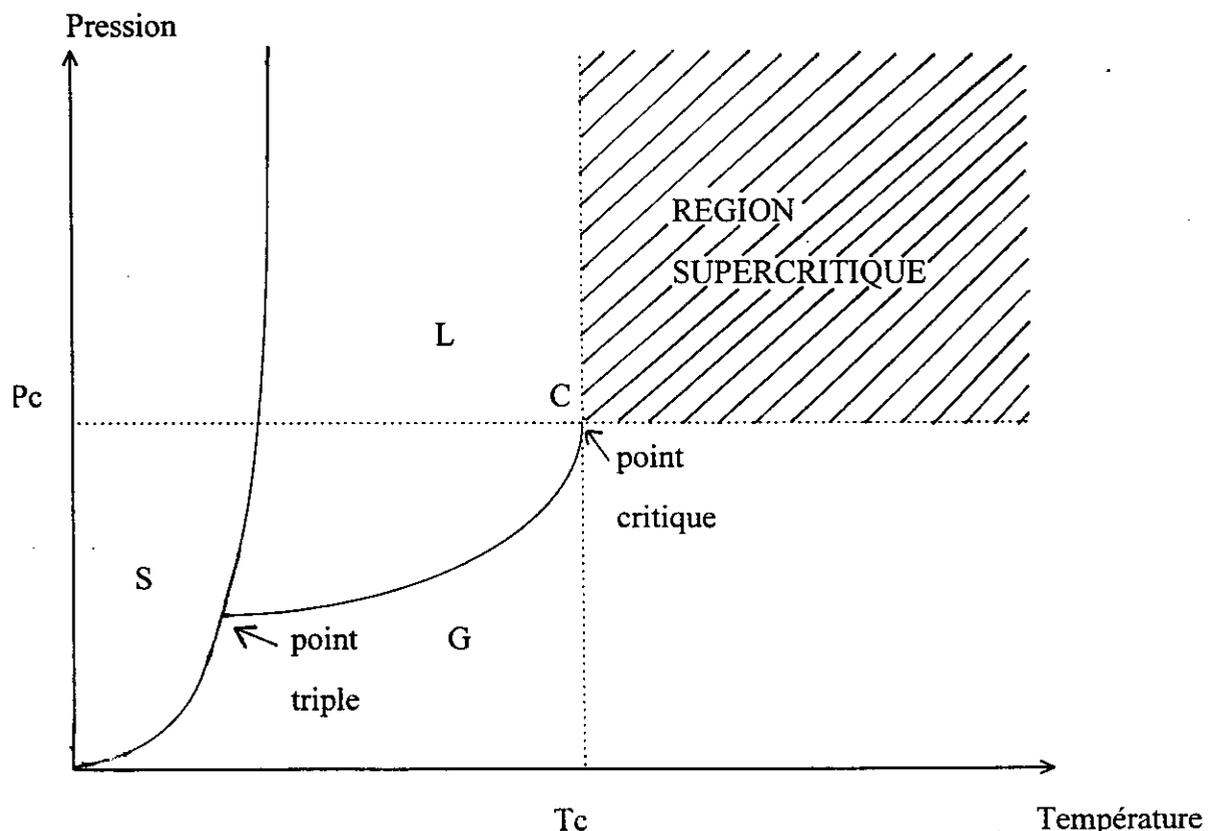


Figure 1 : Diagramme (P - T) pour un corps pur.

Parmi les solvants supercritiques, pouvant intervenir dans les procédés d'extraction, notre choix s'est porté sur le gaz carbonique CO_2 et ce pour diverses raisons. En effet, le CO_2 est abondant, inerte, ininflammable, peu onéreux pour un degré de pureté élevé et présente enfin des caractéristiques critiques et plus particulièrement de température et pression peu élevées ($T_c=31^\circ\text{C}$, $P_c=73.8\text{bar}$)[1].

Le CO_2 se trouve donc, être un solvant de choix.

1.2 Propriétés physiques des fluides supercritiques:

Les propriétés physiques et rhéologiques des fluides supercritiques en tant que solvant déterminent le degré de solubilité du composé à extraire et le taux de transfert de masse dans le solvant considéré.

Ces propriétés sont rassemblés dans le tableau 1 suivant[2]:

Etat physique	ρ (g/cm ³)	η (g/cm.s)	D(cm ² /s)
Gaz P=1 atm, 15-30°C	$(0.6-2) \times 10^{-3}$	$(1-3) \times 10^{-4}$	0.1-0.4
Liquide P=1 atm, 15-30°C	(0.6-1.6)	$(0.2-3) \times 10^{-2}$	$(0.2-2) \times 10^{-5}$
Fluide supercritique P=P _c , T=T _c P=4P _c , T=T _c	0.2-0.5	$(1-3) \times 10^{-4}$	0.7×10^{-3}
	0.4-0.9	$(3-9) \times 10^{-4}$	0.2×10^{-3}

Tableau 1: Ordre de grandeur de la masse volumique(ρ), de la viscosité(η), et du coefficient d'autodiffusion D, pour les gaz, les liquides et les «F S C».

L'examen de ce tableau montre en effet que la densité du «F S C» relativement élevée et voisine de celle des liquides lui confère un bon pouvoir solvant. Par ailleurs, sa viscosité du même ordre de grandeur que celle des gaz, et sa diffusivité intermédiaire entre celle des liquides et des gaz lui permettent de posséder un pouvoir appréciable de pénétration dans les mélanges de solutés.

Ainsi les caractéristiques de transfert de masse se trouve être plus favorables pour les « F S C » que pour les solvants liquides[2].

De plus, il est possible de faire varier très fortement la masse volumique du « F S C » ainsi que son pouvoir solvant, par exemple, par une détente isotherme comme il est indiqué sur la figure 2 [3](D' \longrightarrow A', pour $T_r = 1.1$) représentant la variation de la masse volumique réduite du CO_2 pur en fonction de ses coordonnées réduites ($T_r = T/T_c$; $P_r = P/P_c$)[3].

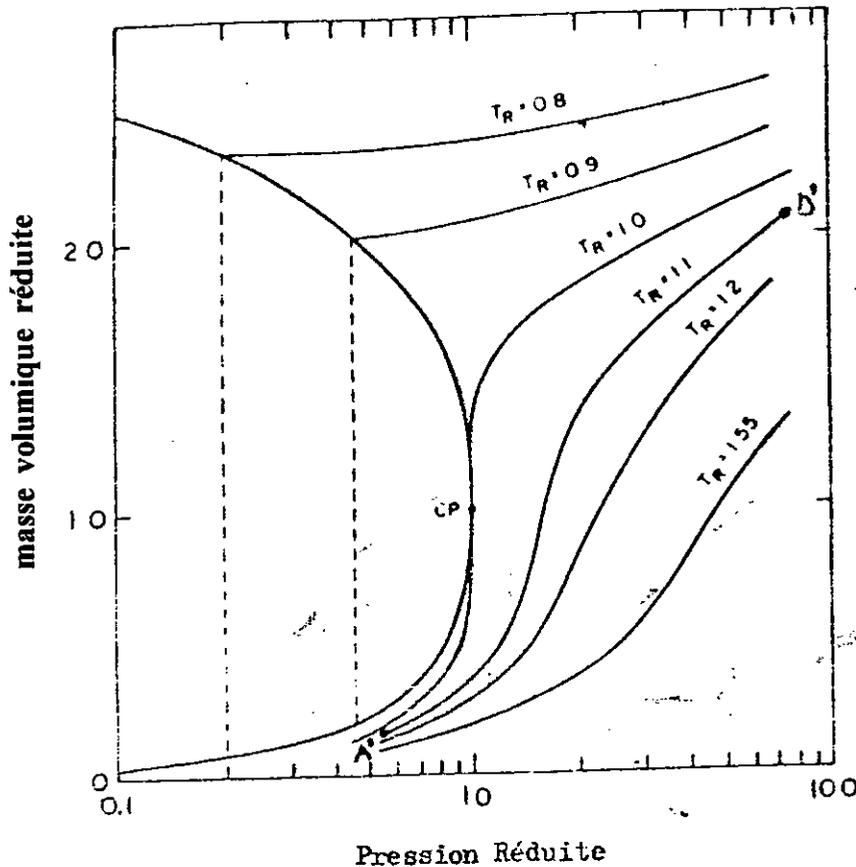


Figure 2: Variation de la masse volumique réduite du corps pur (ici CO_2) en fonction de ses coordonnées réduites.

Nous présenterons dans un premier temps les propriétés physico-chimiques du CO_2 avant d'aborder l'étude de l'extraction par fluide supercritique.

1.3 Propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone CO_2 :

L'existence de forces intermoléculaires dans un gaz réel rend possible sa liquéfaction et son comportement devient imparfait. C'est le cas précisément du dioxyde de carbone CO_2 dont nous présentons les principales propriétés physico-chimiques à savoir, ses isothermes (P, V), son diagramme de phase (P, T) et son pouvoir solvant.

I.3.1. Isothermes (P, V) du dioxyde de carbone CO_2 :

En comprimant le dioxyde de carbone CO_2 et ce, à différentes températures constantes, son volume diminue et suit l'allure de l'une des isothermes portées sur la figure 3[4] ci-dessous.

Sur cette figure, nous pouvons distinguer deux types d'isothermes. En effet, au dessus de 31.04°C (T_c), les courbes sont typiques d'un gaz «permanent», gaz pour lequel aucune liquéfaction ne semble possible, quelle que soit la pression exercée.

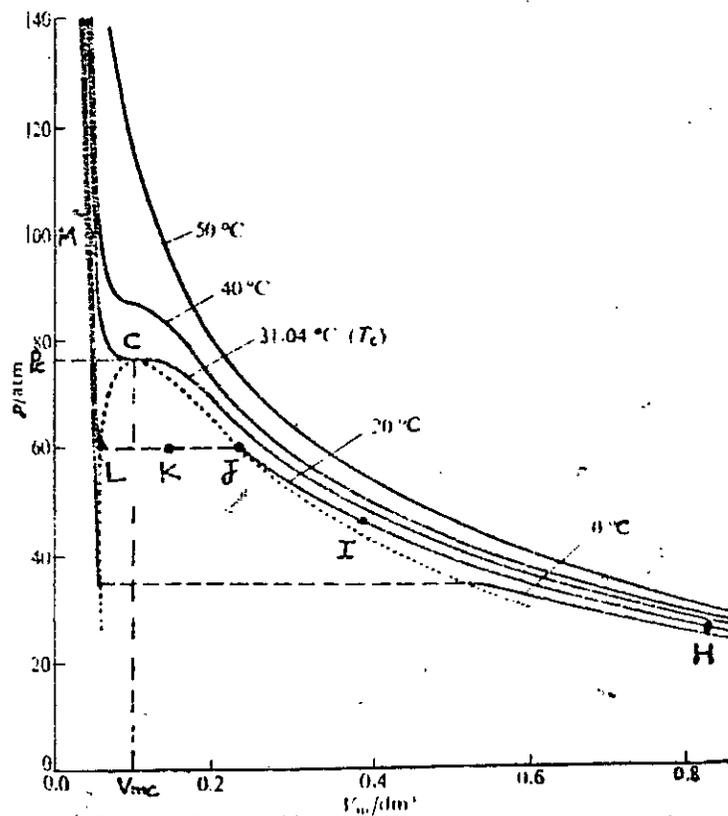


Figure 3: Isothermes expérimentales du dioxyde de carbone CO_2 .

Par contre, aux températures inférieures, chaque courbe comprend une partie horizontale. Examinons l'isotherme à 20°C . Lorsqu'on comprime le dioxyde de carbone CO_2 dans la gamme HIJ il se comporte normalement, son volume diminue. Au point J il commence à se liquéfier, et le domaine JKL représente les conditions dans lesquelles le gaz et le liquide coexistent à l'équilibre.

La pression correspondant à cette portion JKL est appelée pression de vapeur saturante du liquide à la température de l'expérience. Au point L, la liquéfaction est totale; le liquide étant peu compressible, la courbe $P-V$ devient presque verticale (ligne LM).

L'isotherme à la température T_c joue un rôle très particulier dans la théorie des états de la matière. En effet, en comprimant le gaz exactement à la température T_c , le point de début de condensation et celui où tout le gaz est transformé en liquide correspondant au même volume molaire V_{mc} ; il n'y a donc pas apparition d'une surface de séparation entre les deux phases. A cette température critique T_c , la phase gazeuse et la phase liquide sont continues et on ne peut point distinguer une partie de l'échantillon qu'on appellerait liquide et une autre partie qu'on appellerait gaz[4].

L'ensemble des trois valeurs P_c , V_{mc} et T_c constituent les constantes critiques caractéristiques du dioxyde de carbone CO_2 .

$P_c=72.8$ atm; $T_c=304.2$ K et $V_{mc}=94,0$ Cm³.mol⁻¹.

Au delà du point critique ($T>T_c$ et $P>P_c$) un seul état existe, le fluide est dit supercritique

A présent, examinant le diagramme de phases (P, T) du dioxyde de carbone CO_2 .

I.3.2 Diagramme de phases (P, T) du dioxyde de carbone CO_2 :

L'examen du diagramme de phase (P, T) du CO_2 porté sur la Figure4[5], montre quelques caractéristiques physiques intéressantes. Parmi ces caractéristiques, notons tout d'abord, l'existence du point triple où coexistent simultanément les trois états solide-liquide-gaz, avec pour coordonnées $P=5.11$ atm et $T=216.8$ K .

Nous pouvons également relever la pente de la frontière solide-liquide qui indique que le point de fusion augmente quand la pression augmente. On remarque aussi que sous une pression de 1 atm, il ne peut y avoir d'équilibre liquide-vapeur et ce, quelque que soit la température; cela signifie que le CO_2 se sublime lorsqu'il est exposé à l'air libre. Pour obtenir du CO_2 liquide il faudra donc exercer une pression supérieure à 5,11 atm.

Lorsque la vapeur s'échappe en jet, elle se refroidit selon l'effet Joule-Thomson, mais arrivant à une pression de 1atm, elle se condense en un solide finement divisé, ou neige carbonique. Remarquons enfin qu'au delà du point critique, le CO_2 devient un fluide supercritique[5].

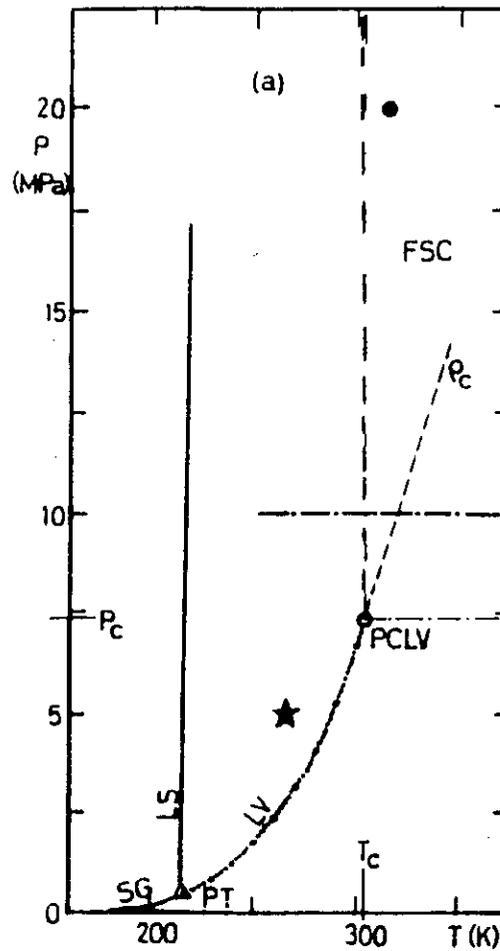


Figure 4: Diagramme de phases (P , T) du CO_2

I.3.3 Pouvoir solvant du dioxyde de carbone CO_2 :

Le dioxyde de carbone CO_2 possède certaines caractéristiques qui le rendent convenable pour être utilisé en que solvant. Nous avons résumé dans le tableau II[6] suivant ses propriétés solvatantes.

Tableau 2: Propriétés solvatantes du CO_2 :

Equilibre de phases

Bon solvant pour plusieurs matières organiques, solubilité mutuelle avec l'eau relativement faible; volatilité élevée relativement au matières organiques extraites.

Propriétés rhéologiques

Faible viscosité.
coefficients de diffusion élevés.

Propriétés thermodynamiques

Point critique accessible.

Faible enthalpie de vaporisation.

Sécurité

Non toxique.

Ininflammable.

Ne cause pas de dégâts à l'environnement.

Ne donne pas de résidus toxiques et ne laisse aucune note dans les extraits.

Economie

Faible coût.

Approvisionnement facile.

Le dioxyde de carbone CO_2 est complètement miscible avec les composés oxygénés et les hydrocarbures à faible poids moléculaire. Sa faible solubilité mutuelle avec l'eau le rend utilisable comme solvant pour extraire les matières organiques, tout en produisant un extrait fortement enrichi en matières organiques.

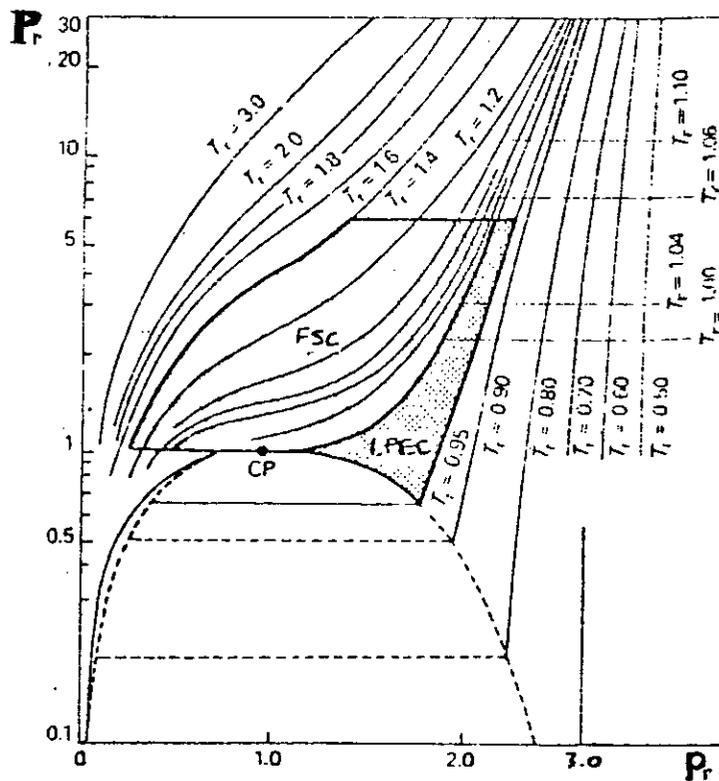


Figure 5: Diagramme pression réduite P_r -densité réduite ρ_r .

Sa plus grande volatilité vis à vis des matières organiques qu'il extrait facilitera sa séparation et son recyclage. Par ailleurs, ses propriétés rhéologiques, faible viscosité, coefficients de diffusion élevés alliés à sa faible chaleur de vaporisation et à son point critique facilement accessible avec des équipements et des procédés technologiques bien établis lui confèrent la qualité d'un bon solvant. En outre, d'un point de vue pratique, il n'est pas inflammable, pas toxique et de surcroît il est disponible en grande quantité et à bas prix[6],[7].

A ce stade, il convient peut être de définir la région (*PVT*) présentant les propriétés solvatantes intéressantes pour chaque fluide en terme de pression réduite P_r , température réduite T_r , et densité réduite ρ_r , comme le montre la figure 5[6],[8].

En effet, le régime supercritique est celui au dessus de $P_r=1,0$ et de l'isotherme $T_r=1,0$. Quand à la région située au dessus de $T_r=0,95$, elle peut être définie comme liquide proche de l'état critique (*L.P.E.C*). Il est certes entendu qu'il y a continuité entre ces régions, aussi la sélection de températures et de pressions appropriées à l'intérieur de ces domaines pour une extraction donnée, relève souvent de l'empirisme.

A des valeurs élevées de température T_r , la densité du fluide peut être réduite à un point où les propriétés solvatantes ne sont plus favorables. A des pressions P_r au dessus de 5 ou 6 les procédés deviennent non rentables vues les valeurs élevées de pressions impliquées. Enfin, à de faibles températures ambiantes T_r , les propriétés solvatantes, du CO_2 donc liquides, peuvent être défavorisées par abaissement de la température.

I.3.4 Addition d'un co-solvant ou entraîneur:

Un entraîneur ou co-solvant est un composé additionnel, usuellement de volatilité intermédiaire entre celle du solvant et du soluté et dont l'ajout par petite quantité (1-15%) modifie très peu les propriétés critiques et la densité du solvant.

Le co-solvant peut être choisi pour interagir beaucoup plus fortement avec un composé et faciliter la séparation par la suite.

Les propriétés caractéristiques recherchées du co-solvant seraient la modification du comportement physique (P, V, T), l'augmentation du pouvoir solvant et l'amélioration de la sélectivité[9].

Ces propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone CO_2 présentées, examinons l'extraction par fluide supercritique (*E.F.S*), en décrivant le phénomène physique mis en jeu et les paramètres y intervenant.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EXTRACTION PAR FLUIDES SUPERCRITIQUES

II. Etude de l'extraction par fluides supercritiques

II.1 Procédés d'extraction par fluides supercritiques: Principes et applications

Les procédés mettant en oeuvre les fluides supercritiques s'appuient sur la possibilité de faire varier très fortement leur pouvoir solvant: «bons solvants» dans des conditions où ils présentent une masse volumique élevée (pression élevée, température voisine de la température critique) puis séparation de l'extrait du solvant dans des conditions où ils présentent une masse volumique beaucoup plus faible[10],[11].

De plus on peut faire varier continûment leur pouvoir solvant entre les 2 états définis ci-dessus. Ainsi on peut utiliser la variation de la solubilité des produits dans le solvant supercritique en fonction de la température à pression constante au sein du contacteur et en fonction de la pression à température constante lors de la décompression.

- On peut ainsi fractionner un mélange liquide contenant deux molécules (ou deux familles de molécules) très voisines, dans contacteur mettant en oeuvre un contact multiétagé à contre-courant avec un reflux d'extrait obtenu en imposant un gradient thermique le long du contacteur ou on disposant une tête de condensation dans la partie supérieure du contacteur.

- On peut également fractionner l'extrait lors de la séparation du solvant en réalisant une décompression en plusieurs étapes. On comprend que les espèces ayant le moins d'affinité pour le solvant seront séparées lors de la première étape et ainsi de suite; on utilise couramment 3 ou 4 étapes de décompression et les produits obtenus sont parfois très différents[12].

Les applications des fluides supercritiques sont nombreuses en particulier dans le domaine des matériaux, de la mise en de réaction chimiques et biochimiques mais connaissent un développement important dans le domaine des procédés d'extraction/fractionnement dans de nombreuses branches industrielles (pétrole, chimie, pharmacie, agro-alimentaire, antipollution,...).

II.1.1 L'extraction fluide-solide:

C'est dans ce domaine que l'on rencontre le plus grand nombre d'applications à grande échelle à l'heure actuelle en vue d'extraire certains composés à partir de matières premières végétales comme présenté dans le tableau (3)[13].

Objet	Solvant	Développement Industriel	Commentaires
Décaféination : - du café	CO ₂	Unités industrielles : - HAG (Allemagne) - General Foods (USA) Nombreux autres brevets	Fixation de la caféine sur charbon actif Récupération caféine en phase aqueuse
- du thé	CO ₂	Production industrielle (Allemagne)	
Résines de houblon	CO ₂	Unités industrielles : Australie, GB, Allemagne, USA 70 000 T/An traitées	CO ₂ liquide ou supercritique
Epices : poivre, muscade, piment, gingembre, paprika, céleri..	CO ₂	≈ 10 unités industrielles : Allemagne, France, Suisse, Japon	Grande activité R & D dans tout ce secteur
Arômes : fruits, viande poissons, vanille,...	CO ₂	Nombreux laboratoires et pilotes	
Huiles essentielles	CO ₂		
Huiles végétales ex. graines	CO ₂	Pilotes - Nombreux brevets	Amélioration par utilisation d'entraîneur dans le fluide supercritique (nC ₆ par ex.)
Extraction du cholestérol : jaune d'oeuf (poudre)	CO ₂	Développement industriel en cours	Activité forte USA, Europe, Japon
Dégraissage produits alimentaires	CO ₂	Pilote	Intérêt important aux USA
Nicotine du tabac	CO ₂	Unité industrielle USA	
Pyréthrine	CO ₂	Pilote Développements en cours	CO ₂ liquide voisin du point critique
Plantes médicinales	CO ₂	- Unité industrielle au Japon - Opérations semi-industrielles en Allemagne	Octacosanol à partir de résidus de canne à sucre Substitution du chloroforme
Dépollution de sols contaminés	CO ₂	Unités pilotes	Extraction sélective de PCB, polyaromatiques, DDT et pesticides,...
Traitement de boues de raffinerie	Propane	Unité industrielle aux USA	

Tableau 3: Application de l'extraction fluide-solide

On constatera que les principales applications concernent l'industrie alimentaire et l'industrie du tabac.

Même si le prix de revient de ces opérations sont souvent plus élevés que ceux constatés avec un solvant organique classique, on obtient ainsi des «produits nouveaux», dont la qualité organoliptique est différente de celle des produits «classiques» et qui peuvent recevoir le label «naturel». Il serait donc erroné de penser que l'extraction par CO₂ supercritique n'est qu'un procédé de simple substitution.

II.1.2 Le fractionnement fluide-liquide:

La plus ancienne application industrielle de l'extraction supercritique a été proposée dès le début de années 1950 par Kerr Mac Gee avec le procédé R.O.S.E. (Residuum Oil Supercritical Extraction) qui permet de diminuer très sensiblement la consommation énergétique de l'opération de désasphaltage des produits pétroliers lourds[14].

Nous avons rassemblé dans le tableau (4)[13] les applications de l'extraction fluide-liquide dont la plupart sont encore au stade recherche et développement. On notera à l'examen de ce tableau la prédominance d'applications destinées à l'industrie alimentaire, à la pharmacie et une préoccupation croissante en relation avec les problèmes d'environnement, comme nous l'avons constaté pour les applications de l'extraction fluide-solide.

	SOLVANT	DÉVELOPPEMENT INDUSTRIELS	COMMENTAIRES
Désasphaltage de résidus pétroliers	C ₃ - C ₅	Nombreuses unités industrielles de grande capacité	* R.O.S.E. process (USA) * Procédé "OPTICRITIQUE" ASVAHL (F)
Régénération d'huiles usagées	Hydrocarbures légers	Pilote	Procédé moins polluant que les procédés classiques
Déterpénation essences agrumes	CO ₂	Unité industrielle USA Pilotes	Séparation très difficile
Arômes boissons fermentées (bière, vin...) ou distillées	CO ₂	Développements en cours	Haute sélectivité arômes/éthanol
Corps gras :			
<ul style="list-style-type: none"> . Lécithine ex. Huiles végétales 	CO ₂	Pilote	Développement industriel en cours
<ul style="list-style-type: none"> . Acides gras poly-insaturés ex. huile de poisson 	CO ₂	Pilote	
<ul style="list-style-type: none"> . Élimination du cholestérol et fractionnement du beurre 	CO ₂	Très vive activité dans le secteur (USA, EUROPE, JAPON)	Gros impact "marketing"
Détoxification d'eaux polluées	CO ₂	Unités industrielles (USA) Pilotes	Extraction d'aromatiques chlorés
Élimination des pesticides d'huiles et aliments	CO ₂	Nouvelle activité	
Purification de produits chimiques :			
<ul style="list-style-type: none"> . Ethanol 	Propane	Unité industrielle (JAPON)	Economie d'énergie ≈ 50%
<ul style="list-style-type: none"> . Autres alcools et azéotropes . Produits pharmaceutiques . Sels de titane 	CO ₂	Recherche/Pilote dans de nombreux pays Recherche	

Tableau 4: Applications du fractionnement fluide-liquide

II.2 Principe du procédé d'extraction par CO₂ supercritique:

Pour illustrer ce principe, nous allons considérer un procédé isotherme d'extraction. Les industries d'extraction utilisent le CO₂ sous ses deux états, liquide et supercritique. Leurs installations correspondent au même schéma de fonctionnement que celui de la figure(6).

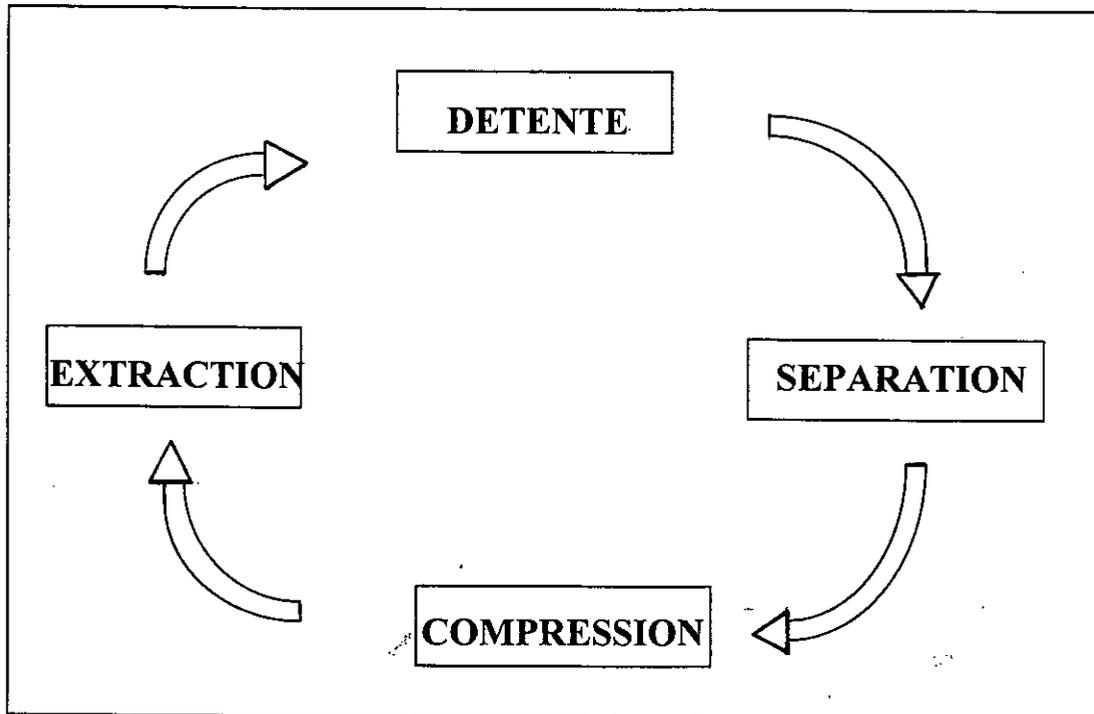


Figure6: Diagramme d'extraction au CO₂ supercritique-procédé isotherme.

Seules les pressions diffèrent: inférieures à 60 bars -liquide-, de 100 à 500 bars - supercritique-[15].

L'appareillage est constitué de quatre éléments principaux représentés en figure(7) à savoir le récipient d'extraction, la valve de réduction de pression, le séparateur et le compresseur pour recycler le fluide, auxquels viennent s'ajouter des équipements complémentaires tels que pompes, vannes, réservoirs, source fluide, échangeurs de chaleur pour le chauffage et le refroidissement du fluide

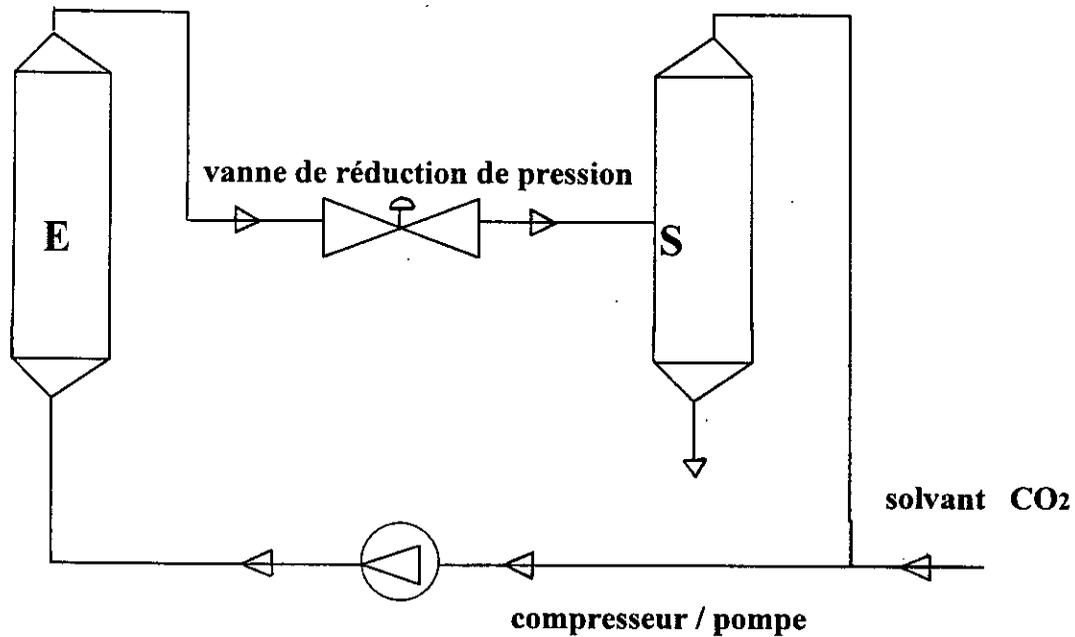


Figure7: schéma du procédé d'extraction par CO₂ liquide et supercritique. Séparation par variation de pression.

Le principe du procédé, tel que schématisé sous forme de cycle sur la figure(6), repose sur la bonne solubilité des matières à extraire dans le CO₂. Comme nous l'avons déjà souligné, l'extraction par CO₂ supercritique ou liquide comporte deux étapes, l'étape d'extraction proprement dite où l'on recherche une solubilité maximale du soluté dans le CO₂ et l'étape de séparation où au contraire cette solubilité doit être la plus faible possible afin de récupérer l'extract dans sa totalité. Considérons le schéma de principe du procédé d'extraction au CO₂ de la figure(7) et celui de la figure (8) [16] ci dessous auquel est associé le diagramme (*P-T*).

Le dioxyde de carbone CO₂, solvant liquide ou supercritique selon le cas, est introduit dans l'extracteur E, préalablement rempli de matière première ou de produit semi fini, et où règnent des conditions opératoires optimales de pression et de température.

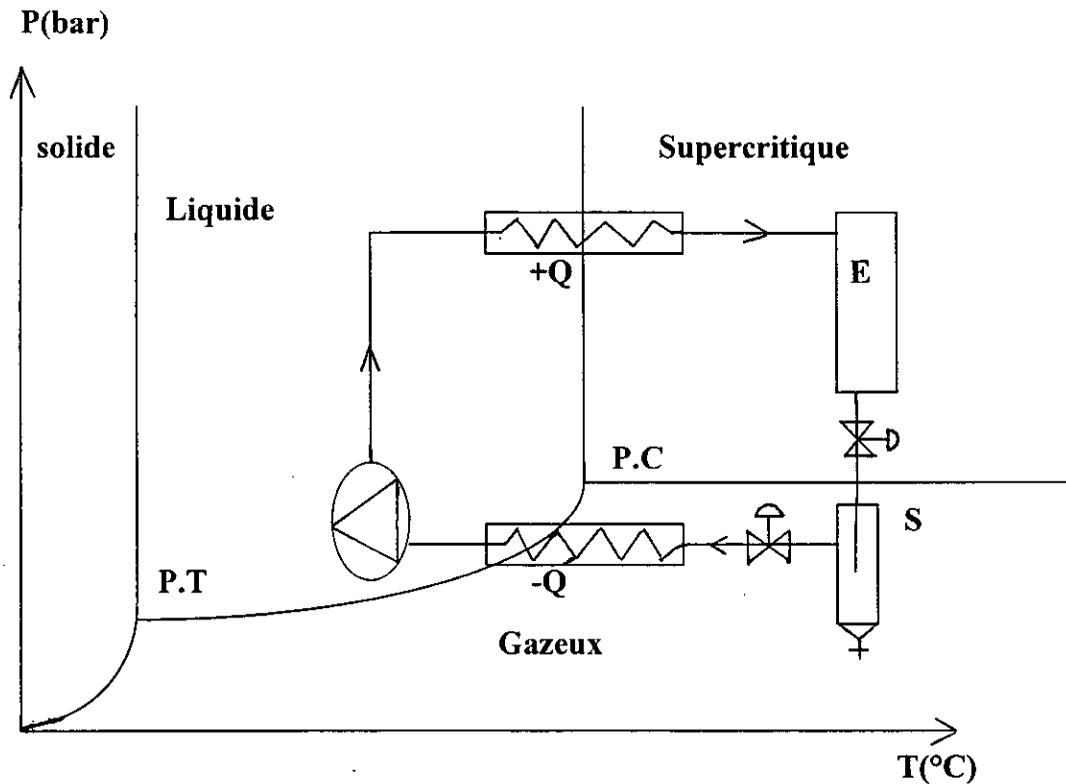


Figure 8: Schéma de principe d'extraction par CO₂ supercritique associé au diagramme (P-T).

Après absorption des constituants, la solution de CO₂ saturée d'extrait subit alors une détente à l'aide de la vanne de réduction de pression, avant d'être envoyée dans le séparateur (S) afin de condenser les solutés et d'éliminer le CO₂ à l'état gazeux. Ce dernier est à son tour recyclé vers le compresseur en vue d'être de nouveau introduit dans l'extracteur.

II.3. Description du phénomène physique:

L'extraction, comme toute autre opération unitaire, nécessite la présence d'au moins deux phases de composition différente, en équilibre.

L'équilibre et la composition de ces phases dépend de plusieurs variables telles que la température, la pression, la nature chimique et la concentration des substances dans le mélange.

De ce fait, le but de la thermodynamique des équilibres de phase est d'établir les relations mathématiques entre différentes propriétés, en particulier la températures, le la pression et la composition, pour prévoir les équilibres ou encore les décrire.

II.2.1 Diagrammes de phases ayant un constituant à l'état supercritique [3],[17],[18]:

L'approche expérimentale de l'extraction de mélanges par fluides supercritiques est rendue extrêmement difficile par la complexité du comportement thermodynamique au voisinage et au-delà des points critiques de leurs constituants.

Bien que les procédés d'extractions par fluides supercritiques intéressant l'industrie chimique vont surtout concerner des mélanges à plusieurs composés, les caractéristiques essentielles du comportement des équilibres de phases pour de tels systèmes, à des pressions élevées, peuvent être bien illustrées en ne considérant que des mélanges binaires ou ternaires.

Les comportements des équilibres de phases au pressions élevées, pour des systèmes à deux composés, sont caractérisés par des diagrammes de phases ($P-T$) obtenus à partir d'observations expérimentales ou de modèles thermodynamiques, tels que les équations d'états. De tels systèmes binaires montrent cependant une grande variété de comportements. En effet, certains systèmes ont une simple région de coexistence de phases. (ex: liquide-vapeur), d'autres présentant des azéotropes et des régions isolées de non miscibilité liquide-liquide. Aussi une classification de ces systèmes s'imposait.

Cette dernière utilise soit les projections ($P-T$) des courbes critiques des mélanges et celles des équilibres triphasiques. Cette classification a conduit à établir cinq catégories générales de projections ($P-T$) pour les mélanges binaires et trois catégories pour les mélanges ternaires.

Définition de la *LCST* (Lower Critical solution Temperature: Température critique inférieure de la solution)

a. Température à laquelle deux liquides se fusionnent de façon critique pour former une phase liquide unique et ceci lorsque la température du système est abaissée.

b. Température à laquelle a lieu la même transition qu'en (a) mais en présence d'une phase gazeuse non critique.

Définition de l'*UCST* (Upper Critical Solution Temperature: Température critique supérieure de la solution).

Température à laquelle deux liquides se fusionnent de façon critique pour former une phase liquide unique et ceci lorsque la température du système est augmentée; l'*UCST* est inférieure à la *LCST*

Définition de l'*UCEP* (Upper Critical End Point: Point critique final supérieur)

Pour les systèmes liquide-fluide supercritique, l'*UCEP* est le point d'intersection de l'*UCST* et la courbe à trois phases (LLV) liquide-liquide-vapeur. A ce point, la phase liquide et la phase vapeur se fusionnent de manière critique pour former une phase liquide unique en présence d'une autre phase liquide non critique, ceci en augmentant la température

Définition du *LCEP* (Lower Critical End Point: Point critique final inférieur).

Pour les systèmes solide-fluide supercritique le *LCEP* est le point d'intersection de la branche basse-température et de ligne (SLG) solide-liquide-gaz. En ce point, la phase gazeuse et la phase liquide se fusionnent de façon critique pour former une phase fluide unique, en présence d'une phase solide non critique

A. Diagrammes de phases des mélanges binaires:

Scott et Van Konynenburg[17], montrèrent que les diagrammes de phases des mélanges binaires peuvent être réduits essentiellement à 5 types de diagrammes (figure 10):

Type I: (ex. CO_2 -n-Butane):

Ces systèmes présentent une continuité des lieux des points critiques du mélange entre ceux des composés purs comme le montre la figure (9)

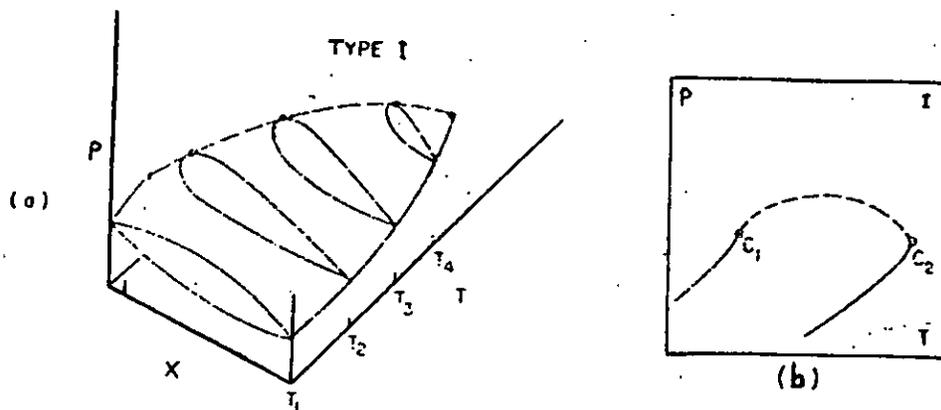


Figure 9: Diagrammes de phases P - T - x (a) et P - T (b) pour un mélange binaire du type I.

Les points C_1 et C_2 représentent respectivement les points critiques des composés purs 1 et 2. La ligne en continu: la courbe triphasique, en discontinu: la courbe de mélange critique. Les points critiques finaux sont représentés par des triangles.

Ces systèmes sont composés de molécules de même polarité et ont approximativement les mêmes dimensions. Le type I est probablement le plus familier aux ingénieurs en génie chimique.

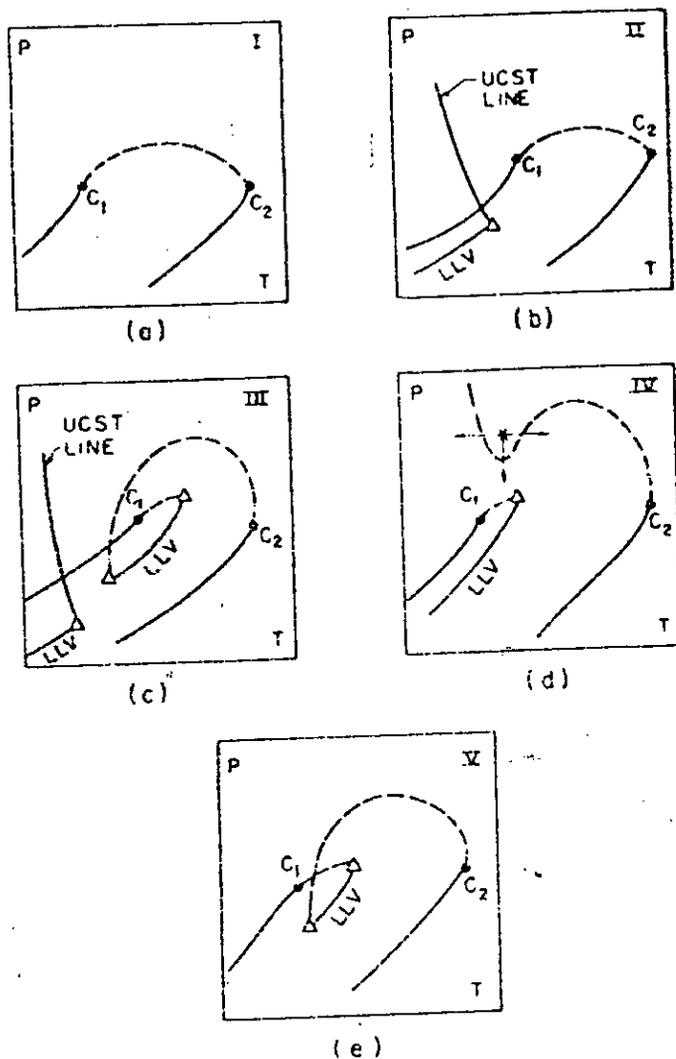


Figure 10: Les cinq classes ou types de diagrammes de phases possibles pour un mélange binaire.

Type II: (ex. CO_2 - n-octane):

Comme le montre la figure (10.b), les diagrammes de phase du type II, présentent quelques similarités avec ceux du type I. Cependant, il existe dans ce cas une région où on trouve trois phases en équilibre liquide-liquide-vapeur. Cette ligne triphasique prend fin au point critique final supérieur (UCEP). Les mélanges binaires du type II ont été rencontrés pour des composés dont la polarité ou encore les dimensions de leurs molécules différent.

Type III:(ex.CO₂-Nitrobenzène):

Généralement un comportement des phases selon le type III est observé, lorsque les propriétés critiques des composés constituant le mélange diffèrent notablement.

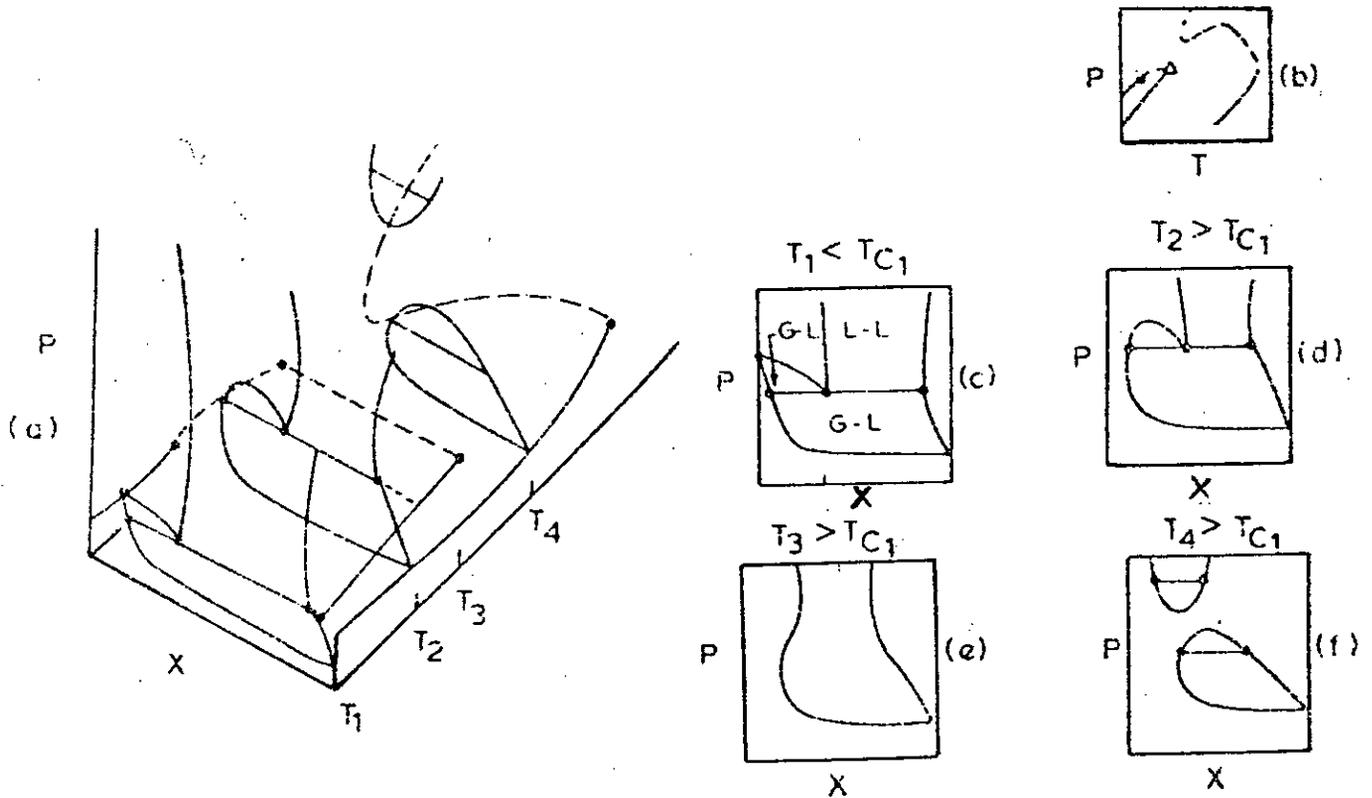


Figure11: Diagramme $P-T-x$ (a), $P-T$ (b) et $P-x$ (c,d et e) pour un mélange binaire de typeIII la portion de basse température a été omise.

Les mélanges binaires du type III se distinguent par l'existence d'une région d'équilibre liquide-liquide-vapeur (LLV) très voisine du point critique du composé le moins volatil (voir figure11). La branche de la courbe du mélange critique débute du point critique du composé ayant la plus grande température critique pour intercepter la ligne LLV au point critique de la solution inférieur (*LCST*). L'autre branche de la courbe critique débute au point critique de l'autre composé pour intercepter la ligne LLV à l'*UCEP*. Aux températures inférieures à la *LCST*, une autre région d'équilibre à trois phases, LLV, apparaît similaire à celle du typeIII de la figure (10-c).

TypeIV (ex.:CO₂ -Squalane):

Lorsque la différence de polarité des constituants(1) augmente considérablement, elle donne lieu à des diagrammes du typeIV. La figure 12 montre qu'il existe une discontinuité du lieu des points critiques du mélange

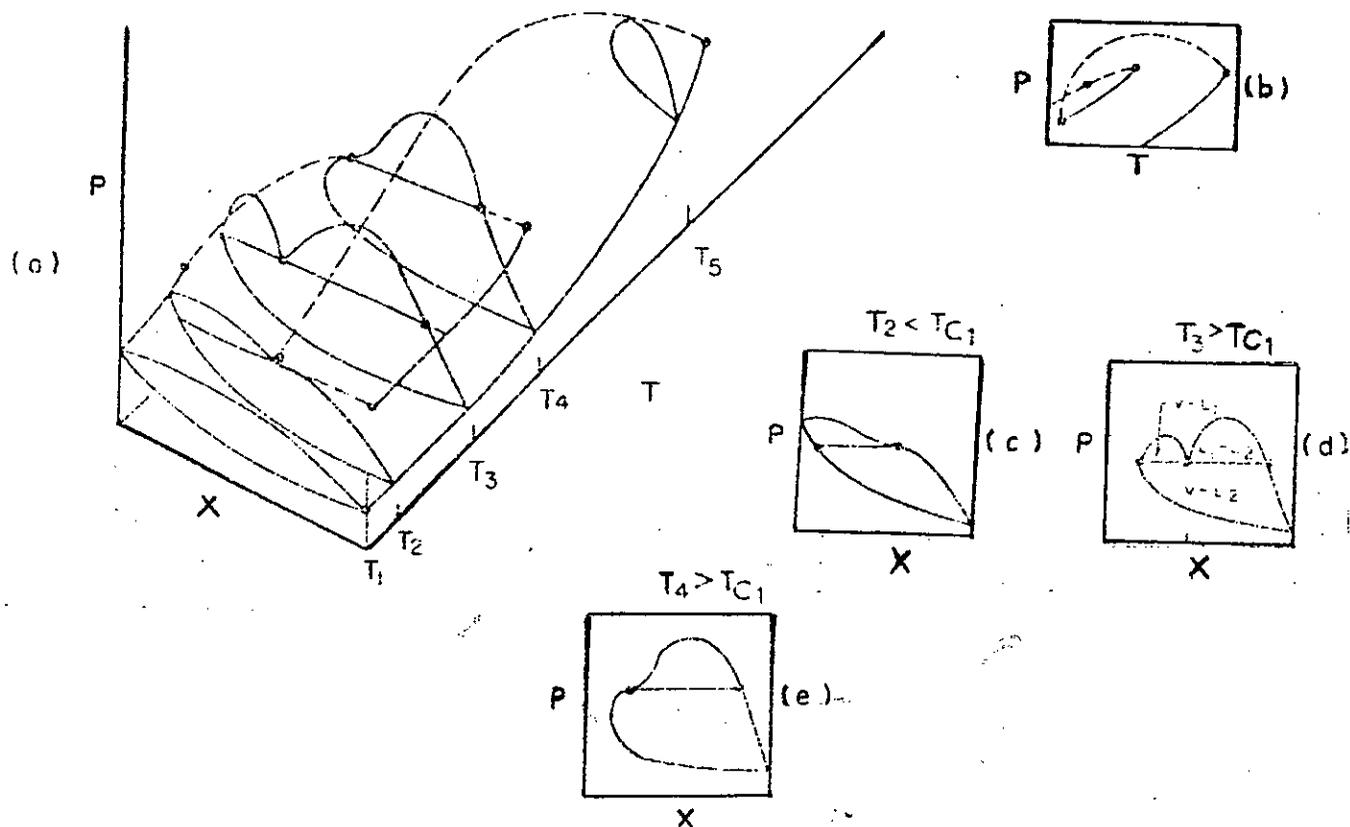


Figure12 Diagramme $P-T-x$ (a), $P-T$ (b) et $P-x$ (c,d,e et f) pour un mélange binaire de typeIV.

En effet, notons que dans ce cas aussi la courbe critique du mélange a deux branches. Cependant, la branche de la courbe qui débute au point critique du composé le moins volatile n'intercepte aucunement la région d'équilibre liquide-liquide-vapeur (LLV), comme c'est le cas avec le typeIII.

TypeV (ex.:Ethane-Ethanol):

Le diagramme ($P-T$) de la figure (10.e) du typeV est similaire à celui du type IV. Cependant, on notera l'absence de la courbe d'équilibre liquide-liquide-vapeur au dessous du $LCEP$ où les liquides y sont miscibles en toutes proportions.

D'autre part, la courbe d'équilibre triphasique souvent très courte permet de rapprocher le comportement de phase de celui du typeI.

B. Diagrammes de phases pour les mélanges ternaires:

Malheureusement, le nombre de diagrammes de phases ternaires rapportés par la littérature et dont l'un des composés est un fluide supercritique, est insuffisant relativement aux diagrammes de phases ternaires étudiés aux basses pressions. Ils ont été classés en trois types, cette classification est basée sur l'apparition de régions liquide-liquide-vapeur (LLV) dans un mélange ternaire.

Type I (ex.: Ethanol-eau-CO₂):

Le comportement des phases dans un système de type I est illustré dans la figure (13).

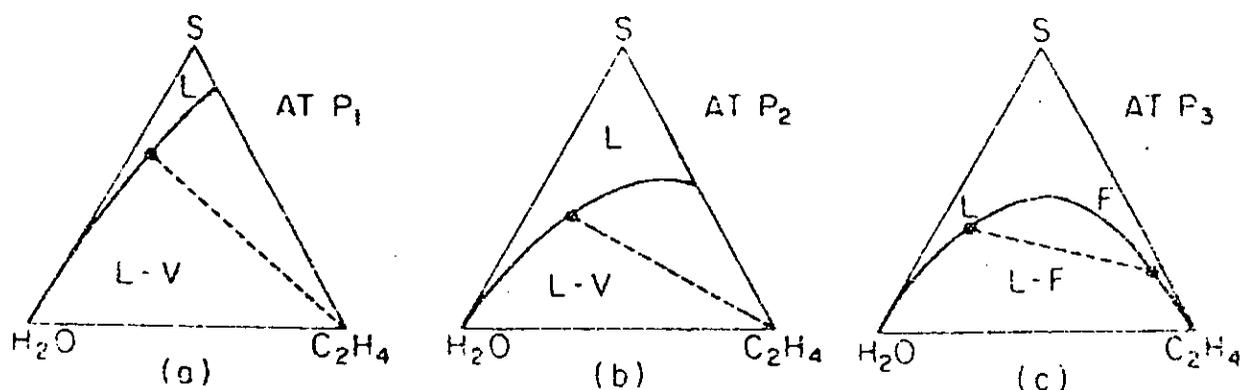


Figure 13: Diagrammes de phases des systèmes ternaires de type I ($P_3 > P_2 > P_1$).

Les trois diagrammes de cette figure représentent les mélanges à une température fixe légèrement supérieure à la température critique de l'Éthylène. La caractéristique fondamentale des diagrammes de phases ternaires de type I est l'absence de régions d'immiscibilité liquide-liquide-vapeur (LLV). Pour le système de type I: eau-matière organique-éthylène (figure 13). On constate que l'eau et éthylène demeurent complètement immiscible quelque soit la pression. Cependant, à mesure que cette dernière augmente, la solubilité de la matière organique dans l'éthylène s'affirme encore plus pour qu'ils deviennent enfin miscibles en toutes proportions.

Type II (ex.: n-propanol-eau-éthylène)

A pression atmosphérique, le comportement des phases illustré la figure (14-a), est exactement similaire à celui décrit pour le type I. Cependant lorsqu' on augmente la pression à P_2 , légèrement en dessous de la pression critique de l'éthylène, une région de miscibilité des constituants du ternaire apparaît formant ainsi deux régions; une région liquide-liquide (LL), et une région liquide-liquide-vapeur (LLV).

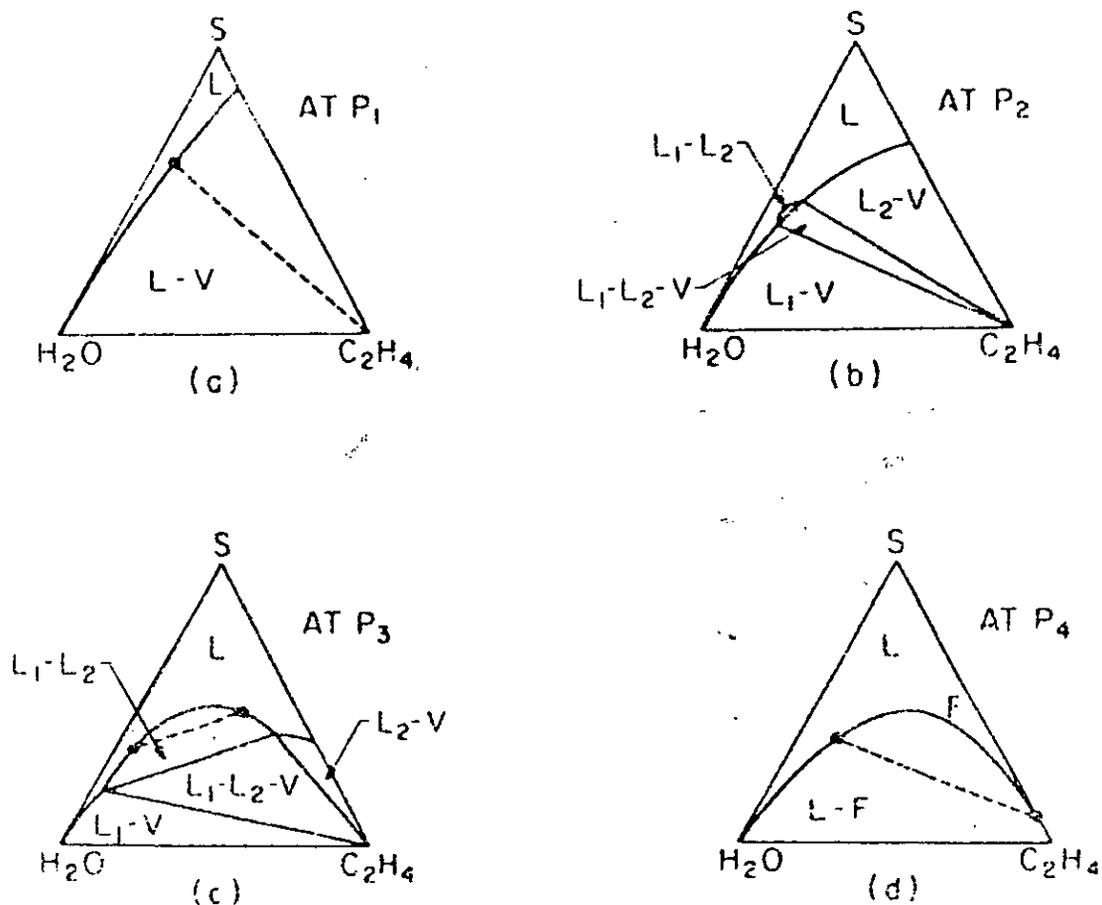


Figure 14: Diagramme de phases des systèmes ternaires de type II.

Notons que souvent, les lignes délimitant la région LL, sont parallèles à l'axe eau-matière organique est que dans ce cas la sélectivité prend des valeurs très supérieures à 1.0 ce qui indique qu'une très bonne séparation du composé organique de l'eau peut être réalisée dans ces conditions. A l'intérieur de la région (LLV), la composition des trois phases en équilibre est invariante. lorsque la pression augmente davantage (figure 14-c), les régions LL et LLV s'étendent considérablement augmentant ainsi les valeurs de la sélectivité. Quand la pression devient encore plus grande, le comportement redevient identique à celui du type I (à la même pression comme l'indique la figure (14-d)).

Type III:

la caractéristique fondamentale du système du type III réside dans le fait que la région de miscibilité des trois constituants rencontre l'axe du binaire eau-composé organique. A pression atmosphérique, le mélange binaire eau - composé organique montre déjà une région d'immiscibilité (LL) (voir figure (15-a)) d'où une très large région LLV dans ce type de diagramme. Lorsque la pression augmente, la région LL eau-composé organique s'étend (voir figure (15-b)) davantage; quand elle dépasse la pression critique du binaire éthylène-composé organique il n'y aura qu'une seule courbe de solubilité liquide-fluide. cette courbe de solubilité coupe l'axe eau-composé organique en deux lieux comme indiqué sur la figure (15-c).

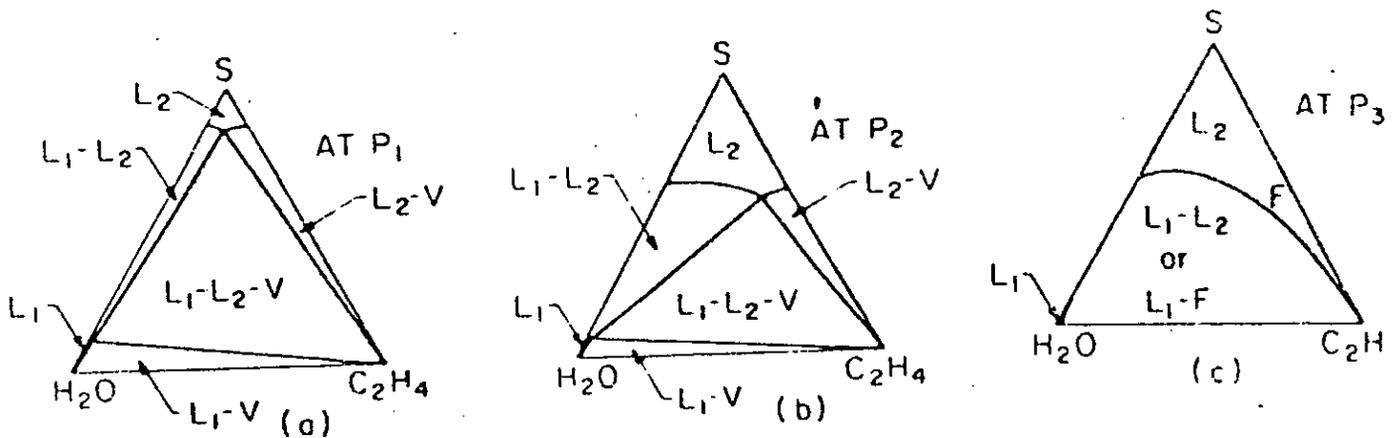


Figure 15: Diagrammes de phases d'un système ternaire de type III.

CHAPITRE III

ETUDE THERMODYNAMIQUE

III. Etude thermodynamique:

La thermodynamique des équilibres de phases est un sujet d'importance fondamentale pour bon nombre de sciences aussi bien physiques que biologiques. Afin d'envisager une extraction par fluides supercritiques, la connaissance des équilibres de phases demeure d'une importance toute aussi capitale.

Ces données d'équilibre peuvent être obtenues de deux manières:

- Soit expérimentalement, en établissant des diagrammes d'équilibre mais cela s'avère plus coûteux d'une part, et d'autre part, l'information obtenue est plutôt d'ordre qualitatif du à la discontinuité des points d'équilibres expérimentés.
- Soit par les modèles mathématiques, méthode plus rapide et plus économique; cependant l'information obtenue est moins fiable que celle expérimentale.

Aussi, la méthode la plus recommandée consiste à conjuguer l'expérience à la théorie, autrement dit, corrélérer les données expérimentales par des équations appropriées[19].

III.1 Conditions d'équilibre entre phases:

Le calcul des équilibres entre phases des systèmes à constituants multiples est basé sur le concept du potentiel chimique μ_i . Gibbs démontra[20] qu'à l'équilibre, les potentiels chimiques de chaque constituant sont, comme la température et la pression, égaux dans toutes les phases en présence. Ainsi à l'équilibre on écrira:

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (\text{III.1})$$

Cependant dans la pratique, les fugacités sont préférentiellement utilisées et les conditions d'équilibre entre deux phases s'écrivent donc:

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (\text{III.2})$$

où $f_i^{(j)}$ désigne la fugacité du constituant i dans la phase j .

En explicitant les fugacités d'un constituant i dans chacune des phases, il est possible d'atteindre le coefficient d'équilibre K_i entre phases. Prenons l'exemple d'un équilibre liquide-vapeur.

La fugacité d'un constituant i dans la phase vapeur s'écrit[20]:

$$f^v = P y_i \phi_i^v \quad (\text{III.3})$$

où ϕ_i^v est le coefficient de fugacité.

En désignant par ϕ_i^* le coefficient de fugacité du constituant i pur liquide à la pression P et la température T de mélange (état de référence), et par γ_i le coefficient d'activité de ce même constituant i dans le mélange, l'expression de fugacité liquide de i pourra s'écrire comme suit [20].

$$f_i^l = P \gamma_i x_i \phi_i^* \quad (\text{III.4})$$

A l'équilibre, l'égalité des fugacités:

$$P y_i \phi_i^v = P \gamma_i x_i \phi_i^* \quad (\text{III.5})$$

conduira à la relation donnant le coefficient d'équilibre K_i ,

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \phi_i^*}{\phi_i^v} \quad (\text{III.6})$$

Il reste que le terme défini comme coefficient de fugacité du corps pur liquide ϕ_i^* , à la température T et à la pression P du mélange, P peut se calculer à l'aide de la relation suivante[20]:

$$\phi_i^* = P_i^s \phi_i^{*s} \exp\left[\frac{V_i^{*l}(P - P_i^s)}{RT}\right] \quad (\text{III.7})$$

Où P_i^s désigne la tension de vapeur du constituant i , ϕ_i^{*s} le coefficient de fugacité du constituant i pur à la saturation, et V_i^{*l} le volume du constituant i pur liquide à la température T et pression P du mélange.

Le facteur:

$$\exp\left[\frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^P V_i^{*l} dP\right] \quad (\text{III.8})$$

est appelé corrélation de Poynting.

En admettant que la phase liquide soit incompressible, et en substituant l'expression de ϕ_i^* dans l'équation précédente (III.6), le coefficient d'équilibre K_i s'écrira:

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^s \phi_i^{*s} \exp\left(\frac{V_i^{*l}(P - P_i^s)}{RT}\right)}{\phi_i^v} \quad (\text{III.9})$$

Rappelons à présent, comment déterminer les fugacités, avant de les utiliser dans le cas d'équilibre liquide-vapeur haute pression.

III.2 Calcul des fugacités:

III.2.1 En phase vapeur:

le calcul porte en fait sur le coefficient de fugacité. A température constante T nous pouvons écrire[20]:

$$dg_T = v dP = RT d \ln f \quad (\text{III.10})$$

et dans le cas du gaz parfait:

$$dg^* = v^* dP = RT d \ln P \quad (\text{III.11})$$

en retranchant membre à membre ces deux équations, il vient que:

$$d(g-g^*) = (v-v^*) dP = R T d \ln \left(\frac{f}{P} \right) \quad (\text{III.12})$$

en intégrant entre 0 et P, nous obtenons:

$$g(T,P)-g^*(T,P) = R T \ln \frac{f}{P} = \int_0^P (v-v^*) dP \quad (\text{III.13})$$

ou encore:

$$f = P \cdot \exp \left[\int_0^P \frac{v-v^*}{RT} dP \right] \quad (\text{III.14})$$

Si le comportement du fluide réel est exprimé à l'aide du facteur de compressibilité Z, les équations qui précèdent se mettent sous la forme[21]:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (\text{III.15})$$

Or, le facteur de compressibilité Z est généralement inférieur à l'unité dans un très large intervalle de pression, il en est donc de même pour le coefficient de fugacité $\frac{f}{P}$.

III.2.2 En phase liquide:

En raison de la définition même de la fugacité, pour un équilibre liquide-vapeur on écrira[20]:

$$g^{ls} = g^{vs} \text{ ou } f^{ls} = f^{vs} \quad (\text{III.16})$$

en tenant compte de la relation (III.15), la relation (III.16) devient:

$$f^s = f^{vs} = f^{ls} = P^s \cdot \exp \left[\int_0^{P^s} \frac{v^v - v^*}{RT} dP \right] \quad (\text{III.17})$$

Si la pression P est supérieure à la tension de vapeur P^s, le liquide n'est plus en équilibre avec sa vapeur, qui du reste, n'est pas stable dans ces conditions, et l'on pourra écrire :

$$(d \ln f^l)_T = \frac{v^l dP}{RT} \quad (\text{III.18})$$

En intégrant cette relation entre la tension de vapeur (P^s) et la pression P considérée, on aura:

$$f^l = f^s \cdot \exp \left[\int_{P^s}^P \frac{v^l dP}{RT} \right] \quad (\text{III.19})$$

Où f^s désigne la fugacité du corps à l'équilibre, c'est à dire sous la pression P^s .

En prenant l'expression (III.17) on peut écrire:

$$f^s = P^s \cdot \exp \left[\int_0^{P^s} \frac{v^v - v^*}{RT} dP \right] \cdot \exp \left[\int_{P^s}^P \frac{v^l dP}{RT} \right] \quad (\text{III.20})$$

Comme le liquide est incompressible[20]:

$$f^l = f^s \cdot \exp \frac{v^l (p - p^s)}{RT} \quad (\text{III.21})$$

Certains auteurs rapportent la fugacité des liquides à une pression de référence, égale à zéro par exemple, en écrivant l'expression (III.14) sous la forme:

$$(f^l)_{P=0} = P \cdot \exp \left[\int_0^P \frac{(v^v - v^*) - v^l}{RT} dP \right] \quad (\text{III.22})$$

III.3. Equilibre liquide-vapeur à partir d'une équation d'état

Le concept d'activité et coefficient d'activité est très important dans le domaine des équilibres liquide-vapeur. Cependant il est possible de s'en passer lorsqu'une équation d'état décrit les deux phases vapeur et liquide en même temps.

L'application d'une équation d'état pour le calcul des équilibres liquide-vapeur fut introduite dès la fin du siècle dernier par VAN DER WAALS en 1873.

Soit une équation d'état de la forme: $P=F(T, V_T, n_1, n_2, \dots)$

avec: V_T : volume total occupé par n_1 moles du constituant 1, n_2 moles du constituant 2,...

Supposons que F décrive aussi bien la phase liquide que la phase vapeur, la fugacité f_i^v du composé i dans la phase vapeur pourra s'écrire[22]:

$$RT \ln f_i^v = \int_{V_T^i}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V_T, n_j} - \frac{RT}{V_T} \right] dV_T - RT \ln \frac{V^v}{y_i RT} \quad (\text{III.23})$$

De la même manière, la fugacité f_i^l du composé i dans la phase liquide sera donnée par la relation suivante[22].

$$RT \ln f_i^l = \int_{V_T^l}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V_T, n_j} - \frac{RT}{V_T} \right] dV_T - RT \ln \frac{V^l}{x_i RT} \quad (\text{III.24})$$

avec: V_T^v : Volume total de la phase vapeur.

V_T^l : Volume total de la phase liquide.

Notons que le calcul des équilibres liquide-vapeur ne peut être réalisé en pratique qu'à l'aide d'un calcul informatique.

Explicitons à présent les différentes équations d'état auxquelles seront associées les règles de mélange et les expressions des coefficients de fugacité.

III.4 Les équations d'état, les règles de mélanges et expressions du coefficient de fugacité:

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs fait l'objet de recherche les thermodynamiciens depuis près d'un siècle. En effet, depuis que Van Der Waals (1873) a proposé sa très célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications ont vu le jour. Avec les développements de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une grande précision, ceci a une grande importance, lors de la conception des procédés de génie chimique.

III.4.1 Les équations d'état:

les équations d'états représentent à l'aide d'une expression mathématique $F(P, V, T, x) = 0$ le comportement des fluides réels.

avec

P = pression du système étudié;

T = température du système;

V = volume;

x = vecteur composition (fraction molaire).

Le choix d'une telle ou telle équation reste dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique, l'étendue du domaine d'application et la précision souhaitée. les valeurs numériques des paramètres que l'équation d'état contient dépend de la nature des corps purs dont on cherche à représenter les propriétés.

A. Equation d'état de Redlich-Kwong (1949)[23]:

L'expression de l'équation de Redlich-Kwong (RK) est:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V + b)} \quad (\text{III.25})$$

Les constantes a et b que doit vérifier toute équation d'état au point critique:

$$a = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{III.26})$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.27})$$

La forme cubique de l'équation RK est la suivante:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{III.28})$$

avec

$$Z: \text{Facteur de compressibilité} = \frac{PV}{RT} \quad (\text{III.29})$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{III.30})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{III.31})$$

L'apparition de l'équation d'état RK constitua au début des années cinquante une révolution pour le calcul des propriétés thermodynamiques des gaz. Cependant, d'importants écarts sont observés lors de la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide, ce qui ne lui permet pas de prédire les équilibres liquide-vapeur à la base de la majorité des opérations physiques de séparation.

B. Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong (1972)[23]:

Le succès de l'équation originale de Redlich-Kwong a encouragé de nombreux chercheurs; c'est le cas de Soave(1972), qui a amélioré sa précision et son extension à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide.

L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK) peut être considérée comme étant la plus performante des modifications de l'équation originale de Redlich-Kwong. Son expression est:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (\text{III.32})$$

avec:

$$a = a(T_r) \cdot a(T_c) \quad (\text{III.33})$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.34})$$

$$a(T_c) = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{III.35})$$

$$a(T_r) = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5})\right]^2 \quad (\text{III.36})$$

$$m = 0.479794 + 1.57588\omega - 0.192078\omega^2 + 0.02461\omega^3 \quad (\text{III.37})$$

La forme cubique de l'équation SRK est donnée par l'équation suivante:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{III.38})$$

avec A et B données par les équations (III.30) et (III.31) respectivement.

La différence par rapport à l'équation RK est l'expression de $a(T_r)$, qui est égal à $T_r^{-0.5}$ pour l'équation RK et $\left(1 + m(1 - T_r^{-0.5})\right)^2$ pour la modification de Soave.

C. Equation d'état de Peng-Robinson (1976)[23]:

L'équation d'état SR présente certaines lacunes, la plus importante est l'incapacité de générer des valeurs satisfaisantes pour la densité liquide et voisinage du point critique.

L'équation de Peng-Robinson (PR) a été proposée afin de palier aux insuffisances de l'équation SRK lors de la prédiction de la densité liquide.

L'équation s'écrit:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (\text{III.39})$$

avec:

$$a = a(T_r) \cdot a(T_c) \quad (\text{III.40})$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.41})$$

$$a(T_c) = 0.457235 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{III.42})$$

$$a(T_r) = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5})\right]^2 \quad (\text{III.43})$$

$$m = 0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (\text{III.44})$$

La forme cubique de l'équation PR est la suivante :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{III.45})$$

L'équation PR a eu un succès aussi retentissant que l'équation SRK, aussi bien dans des applications scientifiques ou industrielles.

III.4.2 Les Règles de mélanges:

Dans un premier temps, les équations d'états ont été développées pour les corps purs à partir de la connaissance des propriétés *PVT* de ces derniers puis son application a été étendue pour les mélanges.

Cette application aux mélanges fait appel à des règles de mélanges qui sont tout simplement un moyen de calcul des paramètres du mélange équivalent à ceux des corps purs constituant ce dernier.

L'équation d'état pour un mélange s'écrit: $F(P, V, T, N_1, N_2, \dots, N_i, \dots, a_m, b_m) = 0$. la détermination des coefficients a_m, b_m repose sur:

-La connaissance des paramètres a_{ii} ;

-L'adaptation d'une règle mélange permettant le calcul des paramètres a_{ij} caractéristiques du mélange *i-j*, à partir de paramètres a_{ii} ;

-Le choix d'une règle de pondération qui relie les coefficients a_m , aux coefficients a_{ii}, a_{ij} en fonction la composition du mélange, dans l'équation d'état $a_m = a_m(a_{ii}, a_{ij}, y_i, y_j) \quad i=1 \text{ à } n, j=1 \text{ à } n$, d'un système à *n* constituants que des termes propres aux corps purs (a_{ii}), des termes a_{ij} représentatifs des interactions binaires.

Règle de mélange conventionnelle[23]:

La règle de mélange la plus répandue est sans doute la règle de mélange conventionnelle ou règle de Van der Waals.

Cette règle permet de calculer les coefficients a_m et b_m

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \tag{III.46}$$

Ce terme b_m n'est pas influencé par les interactions entre les différentes molécules.

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \tag{III.47}$$

a_m : tient compte des interactions entre *i* et *j* par l'introduction du coefficient k_{ij} appelé coefficient d'interaction binaire, les interactions ne se font qu'entre *i* et *j*.

III.4.3 Expressions du coefficient de fugacité[23]:

Le calcul du coefficient de fugacité ϕ_i d'un constituant i donné dans une phase dépend à la fois de l'équation d'état et de la règle de mélange préconisées.

Rappelons que toutes les expressions donnant le coefficient de fugacité ϕ_i dérivent des équations (III.23) et (III.24).

Nous donnerons donc dans ce qui suit les expressions du coefficients de fugacité obtenues en utilisant chacune des équations d'état précédemment décrites.

Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong:

En adoptant les règles de mélange conventionnelles a savoir:

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (\text{III.48})$$

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j a_{ij} \quad (\text{III.49})$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{III.50})$$

où k_{ij} est le coefficient d'interaction binaire entre i et j , l'équation (III.23) donnant le coefficient de fugacité ϕ_i s'écrira:

$$\ln(\phi_i) = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{\bar{a}_i - b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (\text{III.51})$$

avec

$$\bar{a}_i = \frac{1}{a} \left[2a_i \sum_j^n x_j a_j^{0.5} (1 - k_{ij}) \right] \quad (\text{III.52})$$

Equation d'état de Peng-Robinson:

En utilisant la règle de mélange conventionnelle à savoir:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{III.53})$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (\text{III.54})$$

où:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{III.55})$$

L'expression du coefficient de fugacité ϕ_i s'écrira comme suit:

$$\ln(\phi_i) = \frac{b_i}{b} \times (Z-1) - \ln(Z-1) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times \left(\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{b_i}{b} \right) \times \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (\text{III.56})$$

où

$$\frac{\bar{a}_i}{a} = \left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} \quad (\text{III.57})$$

et

$$\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 = \frac{1}{a} \left[\sum_k x_k (a_{ik} + a_{ki}) - \sum_i \sum_j x_i^2 x_j (k_{ij} - k_{ji}) (a_i a_j)^{0.5} + x_i \sum_k x_k (k_{ik} - k_{ki}) (a_k a_i)^{0.5} \right] \quad (\text{III.58})$$

III.5 Calcul du facteur de compressibilité:

Une équation d'état cubique peut s'écrire sous forme d'un polynôme du troisième degré en Z (équations III.38, III.45).

Une des méthodes de résolution des équations cubiques a été proposée en 1545 par Cardan[26]. Le principe de la méthode est le suivant:

Méthode analytique de Cardan[23]:

Soit l'équation du troisième degré suivante:

$$Z^3 + kZ^2 + mZ - n = 0 \quad (\text{III.59})$$

Si nous remplaçons Z par $(X+k/3)$, alors nous aurons (III.60)

$$X^3 + 3pX + 2q = 0 \quad (\text{III.61})$$

avec

$$p = \frac{m}{3} - \left(\frac{k}{3} \right)^2 \quad (\text{III.62})$$

$$q = \left(\frac{k}{3} \right) \left(p + \frac{m}{6} \right) - \frac{n}{2} \quad (\text{III.63})$$

$$\text{posons: } h = p^3 + q^2 \quad (\text{III.64})$$

En fonction des valeurs de h , l'équation (III.59) admet les racines suivantes:

1. $h > 0$; (une racine réelle triple)

$$Z = \frac{k}{3} + (h^{0.5} - b)^{1/3} + (-h^{0.5} - b)^{1/3} \quad (\text{III.65})$$

2. $h = 0$; (deux racines réelles)

$$Z_1 = \frac{k}{3} + 2(-p)^{0.5} \quad (\text{III.66})$$

$$Z_2 = Z_3 = \frac{k}{3} - (-p)^{0.5} \quad (\text{III.67})$$

3. $h < 0$; (trois racines réelles)

$$Z_j = \frac{k}{3} + 2(-p)^{0.5} \cos \left[\frac{\phi}{3} + 120(j-1) \right] \quad (\text{III.68})$$

où $j=1, 2, 3$.

$$\phi = \text{Arc cos} \left(\frac{q}{p^{1.5}} \right) \quad (\text{III.69})$$

Pour $h > 0$, l'équation d'état n'admet qu'une seule racine qui correspond soit à la phase vapeur, soit à la phase liquide.

Pour $h = 0$, ce cas est fort improbable dans le cas des fluides réels.

Pour $h < 0$, l'équation d'état admet trois racines, la plus petite correspond à la phase liquide, la plus grande correspond à la phase gazeuse.

CHAPITRE IV

METHODES DE CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

IV. Méthodes de calcul des équilibres liquide-vapeur:

Pendant les deux dernières décennies, nous avons assisté au développement spectaculaire des possibilités d'utilisation des ordinateurs pour le calcul des procédés chimiques. Il en résulte la parution de nombreux articles et de quelques livres qui décrivent les techniques numériques pour le calcul des procédés de séparation comme la distillation, l'absorption et l'extraction. Cependant, ces publications traitent surtout des bilans thermiques et des bilans matières; les équilibres de phases nécessaires sont supposés connus.

Ce n'est qu'en 1967, que Prausnitz et coll.[24] ont publié des méthodes de calcul sur ordinateur fondées sur des modèles thermodynamiques pour le calcul d'équilibres. Ce premier ouvrage a permis la multiplication des monographies traitant des équilibres liquide-vapeur, avec RENON et coll.(1971)[25], Hirata et coll. et enfin Prausnitz et coll. en 1980 [26],[27].

Chaque type de calcul possède des variables définies et des variables inconnues (à déterminer):

Cas	Equilibre	Variables spécifiées	Variables inconnues
1	Flash isotherme	P, T	$V/F, y, x$
2	Température de bulle	$P, x=z$	T, y
3	Pression de bulle	$T, x=z$	P, y
4	Température de rosée	$P, y=z$	T, x
5	Pression de rosée	$T, y=z$	P, x

Tableau 1: Type de calcul d'équilibre avec les variables spécifiées et inconnues.

T : température;

P : pression;

x : composition de la phase liquide;

y : composition de la phase vapeur;

z : composition de l'alimentation.

VI.1 Calcul du flash isotherme[28]:

Le calcul du flash isotherme consiste à trouver la composition des deux phases, liquide et vapeur, en équilibre à une température et une pression donnée. Les expressions des équation de calcul du flash isotherme sont obtenues en combinant les bilans de matière et les relations d'équilibre.

Pour chaque constituant, il faut calculer deux fugacités: une pour la phase vapeur et l'autre pour la phase liquide. Etant donné que la fugacité d'un constituant dans la phase liquide (ou vapeur) est fonction de la température, de la pression, et de la composition (P - T - x) de la phase, il est nécessaire de connaître, ou de supposer les valeurs P , T et x avant d'estimer la fugacité nécessaire pour calculer la propriété inconnue du système. Par conséquent, les relations d'équilibre et de bilan de matière sont obligatoirement couplées.

Equations de bilan matière[28]:

Le bilan de matière pour chaque constituant et le bilan de matière global d'un étage d'équilibre s'écrivent:

$$v_i + l_i = f_i \quad (\text{bilan de matière sur le constituant } i) \quad (\text{IV.1})$$

$$V + L = F \quad (\text{bilan de matière global}) \quad (\text{IV.2})$$

où

v_i = nombre de moles du constituant i en phase vapeur;

l_i = nombre de moles du constituant i en phase liquide;

f_i = nombre de moles du constituant i dans l'alimentation;

$V = \sum v_i$ = nombre de moles total de vapeur;

$L = \sum l_i$ = nombre de moles total de liquide;

$F = \sum f_i$ = nombre de moles total dans l'alimentation.

Pour un système de n constituants, il faut satisfaire n équations de bilans de matière des N constituants. il est nécessaire de définir l'utilisation de la constante d'équilibre (K_i).

On peut écrire le bilan de matière pour chaque constituant en équilibre:

$$x_i L + y_i V = z_i F \quad (\text{IV.3})$$

Ainsi que la constante d'équilibre :

$$K_i = y_i / x_i \quad (\text{IV.4})$$

avec:

$y_i = v_i / V =$ fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur

$x_i = l_i / L =$ fraction molaire du constituant i dans la phase liquide

$z_i = f_i / F =$ fraction molaire du constituant i dans l'alimentation

D'où on aura:

$$x_i = \frac{z_i}{(V/F)(K_i - 1) + 1} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (\text{IV.5})$$

et

$$y_i = \frac{K_i z_i}{(V/F)(K_i - 1) + 1} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (\text{IV.6})$$

En adoptant le critère de convergence:

$$\sum_i x_i - \sum_i y_i = 0 \quad (\text{IV.7})$$

On aura ainsi:

$$\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{(V/F)(K_i - 1) + 1} = 0 \quad (\text{IV.8})$$

Cette équation sera résolue en V/F (taux de vaporisation) par des méthodes numériques itératives et ceci à cause de la non-linéarité du système, qui provient du fait que les constantes d'équilibre ou coefficients de partage K_i sont fonction de la température, de la pression et de la composition dans les différentes phases.

Equations d'équilibre[28]:

La constante d'équilibre K_i peut être soit déterminée par la mesure expérimentale de la composition de la phase vapeur et de la phase liquide partir d'appareils conçus pour créer l'équilibre thermodynamique des deux phases liquide et vapeur, Toutefois, ce type de données expérimentales nécessite un temps et un coût opératoire élevée.

Par conséquent, des méthodes de prédiction sont usuellement utilisées pour le calcul de K_i qui s'écrit:

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^L(T, P, X)}{f_i^V(T, P, Y)} \quad (\text{IV.9})$$

Où: ϕ_i^L et ϕ_i^V : sont les coefficients de fugacité pour la phase liquide et vapeur respectivement; ceci est vraie quand les deux phases liquide et vapeur sont décrites par la même équation d'état.

Il est alors nécessaire de pouvoir disposer d'une équation d'état unique capable de rendre compte du comportement thermodynamique dans toute la zone fluide pour les composés supercritiques et polaires.

Il existe plusieurs méthodes de calcul du flash isotherme, parmi ces méthodes nous avons:

VI.1.1 Méthode de Rachford-Rice (1952)[29]:

La méthode de calcul flash par ordinateur la plus largement utilisée est la méthode donnée par Rachford et Rice[29] en 1952. La méthode consiste à la résolution de l'équation suivante:

$$\sum_i^n \frac{f_i(1 - K_i)}{1 + (V/F)(K_i - 1)} = 0 \quad (\text{IV.10})$$

Il est souvent plus pratique d'exprimer l'équation (IV.10) en terme de fraction molaire de l'alimentation z_i , en remplaçant f_i par (z_i/F) ds la relation (IV.10), nous aurons enfin:

$$\sum_i^n y_i - \sum_i^n x_i = \sum_i^n \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + (V/F)(K_i - 1)} = 0 \quad (\text{IV.11})$$

Les équations (IV.10) et (IV.11) ont une importante caractéristique est que sa dérivée par rapport V/F est toujours négative, ce qui assure la convergence des méthodes numériques de type Newton-Raphson, Wegstein, pour la résolution de l'équation par rapport à V/F , à l'exception du cas où tous les coefficients d'équilibre sont égaux à un.

La méthode de Rachford-Rice couplée à la méthode de Newton-Raphson est utilisée par Edmister[23] pour le développement d'un programme informatique du calcul flash isotherme.

L'algorithme de résolution du calcul flash par la méthode de Rachford-Rice est le suivant:

Algorithme de Rachford-Rice[23]:

(I)-Initialisation des K_i (corrélation empirique)[23]:

$$K_i = \frac{P_{ci}}{P} \exp\left(5.37(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)\right) \quad (\text{IV.12})$$

$$V/F=0.5 \quad (IV.13)$$

(II)-Résolution de l'équation (IV.10) ou (IV.11) par rapport à V/F par une méthode numérique telle que:

- méthode de Newton-Raphson[30];
- méthode de Wegstein[30].

(III)-Calcul des $x_i, y_i, (i = 1, \dots, n)$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (V/F)(K_i - 1)} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (IV.14)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + (V/F)(K_i - 1)} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (IV.15)$$

(IV)-Critère d'arrêt:

$$\sum_i^n (y_i - K_i x_i)^2 \leq \text{Tolérance} \quad (IV.16)$$

- Si le test de convergence est vérifié aller à l'étape (VI);
- Sinon, aller à l'étape (V).

(V)-Calcul $K_i (T, P, x_i, y_i)$ par une équation d'état (SRK, PR, etc.);
aller à l'étape(II).

(VI)-Fin.

VI.2 Méthodes numérique de résolution :

VI.2.1 Méthode de Newton-Raphson[30]:

Dans cette méthode, l'équation (IV.11) se résoud en V/F en prenant des valeurs de K_i constantes; ceci constitue la boucle interne de l'algorithme. L'estimation de K_i , faite dans la boucle externe, utilise plusieurs procédures parmi lesquelles la méthode de substitutions successives l'une des plus classiques. Une fois la valeur de $(V/F)^*$ validée $\{ (V/F) \in [0, 1] \}$ cette dernière est utilisée pour calculer x_i et y_i à l'aide des équations (IV.14) et (IV.15) et en déduire les nouveaux K_i d'après le modèle thermodynamique.

Ainsi l'algorithme de Newton-Raphson s'écrit:

$$(V/F)^{n+1} = (V/F)^n - \frac{f((V/F)^n)}{f'((V/F)^n)} \quad (IV.17)$$

avec n le nombre d'itérations, et $f(V/F)$ et $f'(V/F)$ sont données comme suit:

$$f\left(\frac{V}{F}\right) = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{(K_i - 1)(V/F) + 1} = 0 \quad (\text{IV.18})$$

où i : nombre de constituants

$$f'\left(\frac{V}{F}\right) = -\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[(K_i - 1)(V/F) + 1]^2} \quad (\text{IV.19})$$

L'avantage de l'équation (10) est que sa dérivée (11) est toujours négative ce qui fait de la méthode N-R une procédure rapidement convergente.

Le choix du point de départ est crucial. Pour assurer la convergence on choisira un $(V/F)^0$ telle la condition de Fourier soit vérifiée à savoir:

$$f''((V/F)^0) \cdot f((V/F)^0) > 0 \quad (\text{IV.20})$$

On peut ainsi générer une suite destinée $(V/F)^{(i)}$ où ($i=1, 2, \dots, n$), si elle converge permettra de déterminer la racine $(V/F)^*$ avec une approximation d'erreur égale à ϵ , ainsi on arrêtera le processus itératif lorsque la condition suivante est satisfaite:

$$\left| (V/F)^{(n)} - (V/F)^{(n-1)} \right| < \epsilon \quad (\text{IV.21})$$

VI.2.3 Méthode de Von-Mises[30]:

C'est une modification de la méthode de Newton-Raphson. Elle consiste à calculer $(V/F)^{(n+1)}$ par :

$$(V/F)^{(n+1)} = (V/F)^{(n)} - \frac{f((V/F)^{(n)})}{f'((V/F)^{(0)})} \quad \text{pour } n=0,1,\dots,n_{\max} \quad (\text{IV.22})$$

avec n le nombre d'itérations, $f(V/F)$ et $f'(V/F)$ sont donnés par les équations (IV.18),(IV.19) respectivement.

Généralement, elle converge en un plus grand nombre d'itérations que la méthode de Newton-Raphson et requiert un meilleur estimé $(V/F)^{(0)}$ de $(V/F)^*$.

Toutefois, elle est fort utile lorsque l'évaluation de $f'((V/F)^{(n)})$ demande un grand effort de calcul. Dans ce cas elle est souvent plus rapide.

VI.2.3 Méthode du promoteur de convergence de Wegstein[30]:

La méthode du promoteur de Wegstein consiste à modifier la méthode des substitutions successives de façon à accélérer (ou forcer) systématiquement sa convergence.

Dans la méthode des substitutions successives, le schéma de calcul est le suivant:

$$(V/F)^{(n+1)} = (V/F)^{(n)} + \Delta(V/F) \tag{IV.23}$$

Wegstein suggère de modifier l'équation (IV.23) comme suit:

$$(V/F)^{(n+1)} = (V/F)^{(n)} + \alpha \Delta(V/F) \tag{IV.24}$$

avec:

$$\Delta(V/F) = f\left((V/F)^{(n)}\right) - (V/F)^{(n)} \tag{IV.25}$$

Dans le cas où $f'(V/F) < 0$ avec lequel la méthode des substitutions successives diverge ($f'(V/F) < -1$), où converge avec une correction trop faible ($-1 < f'(V/F) < 0$). L'introduction d'un facteur de relaxation α approprié force la convergence dans ces deux cas, α est donc bien un promoteur de convergence. Dans le cas où la méthode convergeait déjà l'introduction du facteur α permet d'accélérer la convergence.

La valeur de α qui optimiserait la convergence du processus itératif:

$$\left\{ \begin{aligned} (V/F)^{(n+1)} &= (V/F)^n + \alpha \Delta(V/F) \end{aligned} \right. \tag{IV.26}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta(V/F) &= f\left((V/F)^{(n)}\right) - (V/F)^{(n)} \end{aligned} \right. \tag{IV.27}$$

est donnée par:

$$\alpha = \frac{1}{1 - \Delta} \tag{IV.28}$$

$$\text{avec } \Delta = \frac{f\left((V/F)^{(n)}\right) - (V/F)^{(n)}}{(V/F)^{(n)} - (V/F)^{(n-1)}} \tag{IV.29}$$

La méthode de Wegstein consiste donc à calculer à partir de $(V/F)^{(n-1)}$, la valeur de $(V/F)^{(n)}$ selon l'algorithme suivant:

Algorithme de Wegstein[30]

0/	$(V/F)^{(0)}, \varepsilon, n_{\max}$	
1/	$(V/F)^{(n)} = f\left((V/F)^{(n-1)}\right)$	
2/	$\Delta = \frac{f\left((V/F)^{(n)}\right) - (V/F)^{(n)}}{(V/F)^{(n)} - (V/F)^{(n-1)}}$	} $n = 1, 3, \dots, n_{\max}$
3/	$\alpha = \frac{1}{1 - \Delta}$	
4/	$(V/F)^{(n+1)} = (V/F)^{(n)} + \alpha\left(f\left((V/F)^{(n)}\right) - (V/F)^{(n)}\right)$	
5/	Arreter si $\left (V/F)^{(n)} - (V/F)^{(n-1)}\right < \varepsilon$ est vérifiée	

On remarque que si $\alpha=1$, on retrouve la méthode des substitutions successives.

IV.3 Détermination des caractéristiques des corps purs et des mélanges:

Les données nécessaires au calcul flash, c'est à dire à la résolution de l'équation d'état, sont:

- T_c : Température critique

- P_c : Pression critique

- ω : Facteur acentrique

Il faut de plus connaître tous les k_{ij} , soit dans le cas d'un équilibre binaire (k_{12}) où d'un équilibre ternaire (k_{12}, k_{13}, k_{23}).

VI.3.1 Détermination des caractéristiques des corps purs par la méthode de contribution de groupes:

On constate donc qu'il faut connaître sur chaque corps pur:

- T_c : Température critique

- P_c : Pression critique

- ω : Facteur acentrique

Ne disposant pas de données expérimentales concernant les paramètres physico-chimiques de la plupart des corps purs, il a donc fallu les estimer.

Afin d'estimer de façon fiable ces propriétés, nous avons effectué des calculs par différentes méthodes de contribution de groupes. Ces méthodes nécessitent la connaissance de la structure moléculaire des composés.

Certaines méthodes ont besoin de la température d'ébullition normale, cette température a été prise dans le Handbook de chimie physique[31].

A-Méthode d'Ambrose[22]:

Cette méthode utilise les relations suivantes:

$$T_c = T_b \cdot \left(1 + \frac{1}{1,242 + \sum \Delta T} \right) \quad (\text{IV.30})$$

$$P_c = M \cdot \left(1 + \frac{1}{0,339 + \sum \Delta P} \right)^2 \quad (\text{IV.31})$$

avec ΔT et ΔP calculés par contribution de groupes, c'est à dire que ΔT et ΔP sont la somme des influences de chaque structure moléculaire de base, pondérée par leur nombre.

B-Méthode de Gambill[32]:

Cette méthode estime les propriétés critiques en utilisant les relations suivantes:

$$T_c = \frac{T_b}{\left(\frac{\sum \Delta T}{100} \right)} \quad (\text{IV.32})$$

$$\Delta T_{ALC} = 40.1693 \times \exp(-0.049922 \times N_1) \quad (\text{IV.33})$$

$$P_c = 10000 \frac{MW}{\sum \Delta P_i^2} \quad (\text{IV.34})$$

avec:

$\Delta T, \Delta P$: Contributions de groupe

ΔT_{ALC} : Contributions de groupe pour les alcools

N_i : Nombre de carbones dans l'alcool

MW : Poids moléculaire

C-Méthode de Lydersen[33]:

Lydersen propose les relations suivantes:

$$T_c = \frac{T_b}{\left[0.567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2\right]} \quad (\text{IV.35})$$

$$P_c = \frac{M}{\left(0.34 + \sum \Delta P\right)^2} \quad (\text{IV.36})$$

ΔT et ΔP sont calculés par contribution de groupes.

D-Méthode de Joback[34]:

Cette méthode est une modification de la méthode de Lydersen. Elle utilise les relations suivantes:

$$T_c = T_b \cdot \left(\frac{1}{0,584 + 0,965 \cdot \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2} \right) \quad (\text{IV.37})$$

$$P_c = \left(\frac{1}{0,113 + 0,0032 \cdot n_a - \sum \Delta P} \right)^2 \quad (\text{IV.38})$$

avec n_a : nombre d'atomes de la molécule

ΔT et ΔP sont calculés par contribution de groupes.

E-Méthode de Fedors[35]:

Cette méthode ne permet de calculer que la température critique. Cette méthode est considérée comme moins précise que les précédentes mais plus facile à mettre en oeuvre car la température d'ébullition n'intervient pas. La température critique est donnée par:

$$T_c = 535 \cdot \log(\sum \Delta T) \quad (\text{IV.39})$$

avec ΔT calculé par contribution de groupes.

F-Méthode de Constantinou[36]:

Cette méthode est plus récente, et donnée par ses auteurs comme étant la plus précise à ce jour, car elle tient compte de l'isomérisie des composés. Elle peut être utilisée suivant l'approximation du premier ordre qui ne tient pas compte de la stéréochimie de la molécule, soit suivant l'approximation du second ordre, plus appliquée, qui prend en compte l'environnement de chaque groupe fonctionnel. Elle utilise les relations suivantes

$$\exp\left(\frac{T_c}{t_c^0}\right) = \sum_i N_i \cdot t_{c1}^i + \sum_j M_j \cdot t_{c2}^j \quad (\text{IV.40})$$

$$\frac{1}{\sqrt{P_c - p_c^1}} - p_c^2 = \sum_i N_i \cdot p_{c1}^i + \sum_j M_j \cdot p_{c2}^j \quad (\text{IV.41})$$

$$\exp\left(\frac{\omega}{a}\right)^b - c = \sum_i N_i \cdot \omega_{c1}^i + \sum_j M_j \cdot \omega_{c2}^j \quad (\text{IV.42})$$

Avec N et M : nombre de fois où apparaît le groupe i ou j

t_{c1} et t_{c2} : Influence du premier et second ordre sur la température critique

p_{c1} et p_{c2} : Influence du premier et second ordre sur la pression critique

ω_{c1} et ω_{c2} : Influence du premier et second ordre sur le facteur acentrique

G-Méthode de Lee Kesler[37]:

Cette méthode permet uniquement de calculer le facteur acentrique à partir de P_c , T_c et T_b . Les résultats de cette estimation vont donc dépendre des grandeurs calculées avec les méthodes précédentes. On utilise les relations suivantes:

$$\omega = \frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{IV.43})$$

avec

$$\theta = \frac{T_b}{T_c} \quad (\text{IV.44})$$

$$\alpha = -\ln(P_c) - 5,972149 + \frac{6,09648}{\theta} + 1,28862 \cdot \ln(\theta) - 0,169347 \cdot (\theta)^6 \quad (\text{IV.45})$$

$$\beta = 15,2518 - \frac{15,6875}{\theta} - 13,4721 \cdot \ln(\theta) + 0,43577 \cdot (\theta)^6 \quad (\text{IV.46})$$

H-Méthode des 3/7[22]:

On peut aussi déterminer le facteur acentrique par la relation suivante, qui suppose que le logarithme népérien de la pression de saturation est une fonction linéaire de l'inverse de la température entre T_b et T_c

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \log(P_c) - 1 \quad (\text{IV.47})$$

$$\text{avec } \theta = \frac{T_b}{T_c}$$

VI.3.2 Détermination des coefficients d'interaction binaire::

La détermination des coefficients d'interaction binaires k_{ij} est nécessaire pour calculer avec précision un équilibre de phases. Pour effectuer cette détermination nous citerons deux méthodes: la méthode de contribution de groupes d'Abdoul[41] et la méthode d'Elliot et coll[26].

1. Méthode d'Abdoul[38]:

Afin d'estimer les énergies d'interaction E_{ij} qui sont reliées aux k_{ij} par:

$$E_{ij} = \left(\frac{\sqrt{a_i^*}}{b_i^*} - \frac{\sqrt{a_j^*}}{b_j^*} \right)^2 + 2 \cdot k_{ij} \cdot \frac{\sqrt{a_i^*}}{b_i^*} \cdot \frac{\sqrt{a_j^*}}{b_j^*} \quad (\text{IV.48})$$

la variation des énergies d'interaction avec la température s'écrit:

$$E_{ij} = A_{ij}^0 \cdot \left(\frac{298,15}{T} \right)^{\left(\frac{B_{ij}^0}{A_{ij}^0} - 1 \right)} \quad (\text{IV.49})$$

avec T température en K

A_{ij}^0 et B_{ij}^0 sont 2 paramètres à ajuster

Cette méthode consiste à utiliser les données isothermes expérimentales d'E.L.V. On détermine donc, à chaque température expérimentale, pour un jeu de paramètres critique des corps purs, le k_{ij} qui permet de retrouver au mieux les données expérimentales.

Puis à l'aide de l'équation (IV.48) on détermine à chaque température la valeur correspondante de l'énergie d'interaction E_{ij} . On lisse ensuite à l'aide de l'équation (IV.49) ces énergies d'interaction afin d'obtenir les coefficients A_{ij}^0 et B_{ij}^0 . Ces paramètres nous permettront alors d'effectuer des calculs d'*E.L.V* à toute température. Les paramètres critiques des corps purs retenus seront ceux qui nous permettront de lisser au mieux les énergies d'interaction par l'intermédiaire de l'équation (IV.49).

En pratique:

1. On commence par attribuer aux différents corps purs des constantes critiques
2. Pour chaque température pour laquelle on dispose de données binaires isotherme d'*ELV*, on construit à l'aide d'un programme de flash, le diagramme de phase isothermes (*P-x-y*), pour différentes valeurs de k_{ij} .
3. Pour chaque valeur de k_{ij} , variant avec un pas de 0,01 entre -0,2 et +0,2 on calcule la somme des carrés des écarts entre la composition des phases calculées et expérimentales.
4. Le k_{ij} qui conduit au plus petit écart est conservé. On prendra soin pour chaque valeur du k_{ij} de tracer l'enveloppe de phases isotherme (*P-x-y*) afin de visualiser si le k_{ij} est vraiment optimum.
5. On calcule alors les E_{ij} optima à l'aide de l'équation (IV.48).
6. On obtient ainsi finalement, pour chaque valeur de température expérimentale, une valeur optimale de E_{ij} .
7. Ces valeurs optimales de E_{ij} sont lissées à l'aide de l'équation (IV.49) et permettent ainsi d'atteindre A_{ij}^0 et B_{ij}^0 . Un coefficient de corrélation est déterminé.
8. Les valeurs des grandeurs critiques des corps purs choisies sont celles qui donnent le meilleur coefficient de corrélation en 7.
9. Pour vérifier que les résultats sont cohérents, on recalcule à chaque température avec la valeur du E_{ij} calculé à partir de A_{ij}^0 et B_{ij}^0 les points expérimentaux. On peut donc visualiser si la corrélation est aussi bonne que la recherche du k_{ij} optimum voir meilleure ou si elle s'éloigne de la réalité.

2. Méthode d'Elliot[23]:

Elliot et coll.[23] proposent une méthode de recherche du coefficient d'interaction binaire basée sur l'optimisation de la fonction objective suivante:

$$Q = \sum_{k=1}^N \left((P_{Cal} - P_{Exp}) / P_{Exp} \right)^2 \quad (IV.50)$$

avec:

N : nombre de point expérimentaux;

P_{Cal} : Pression (bulle ou rosée) calculée;

P_{Exp} : Pression (bulle ou rosée) expérimentale;

Les pressions de bulle et de rosée peuvent être calculées par les équations d'état suivant les algorithmes suivants:

Algorithme de calcul de la pression de bulle[23]:

1. Initialisation de la pression
2. Initialisation des coefficients d'équilibre K_i (équation IV.12);
3. Calcul de la composition de la phase vapeur à partir des coefficients d'équilibre initiaux, $y = K_i \cdot x$

4. Normalisation de la composition en phase vapeur,

$$S_1 = \sum_{i=1}^n y_i$$

$$y = \frac{y}{S_1}$$

5. Calcul du coefficient d'équilibre par une équation d'état telle que P.R, S.R.K,....

$$K_i = \varphi_i^L(T, P, x) / \varphi_i^V(T, P, y)$$

6. Calcul de la composition de la phase vapeur à partir des coefficients d'équilibre calculés par l'équation d'état choisie

$$y = K_i \cdot x;$$

$$S_2 = \sum_{i=1}^n y_i$$

7. Si $|S_1 - S_2| \geq \epsilon$, alors aller à l'étape 4;

8. Calcul de la nouvelle estimation de la pression, $P = P \cdot S_2$;

9. Si $|S_2 - 1| \geq \xi$ alors aller à l'étape 2;

10. Imprimer P, y ;

11. Fin.

Algorithme de calcul de la pression de rosée[23]:

1. Initialisation de la pression;
2. Initialisation des coefficients d'équilibre K_i (équation IV.12);
3. Calcul de la composition de la phase liquide à partir des coefficients d'équilibre initiaux, $x=y.K_i$;
4. Normalisation de la composition de la phase liquide,

$$S_1 = \sum_{i=1}^n x_i$$

$$x = \frac{x}{S_1}$$

5. Calcul du coefficient d'équilibre par une équation d'état (P.R, SRK,...)

$$K_i = \phi_i^L(T, P, x) / \phi_i^V(T, P, y)$$

6. Calcul de la composition de la phase liquide à partir des coefficients d'équilibre calculés par l'équation d'état choisie

$$x = y / K_i;$$

$$S_2 = \sum_{i=1}^n x_i$$

7. Si $|S_1 - S_2| \geq \epsilon$, alors aller à l'étape 4;
8. Calcul de la nouvelle estimation de la pression, $P = P / S_2$;
9. Si $|S_2 - 1| \geq \xi$, alors aller à l'étape 2;
10. Imprimer P, x ;
11. Fin.

IV.4 Revue bibliographique:

Plusieurs travaux sur la modélisation de l'équilibre de phases du système huile essentielle-CO₂ à l'état supercritique ont été réalisés depuis le développement du procédé d'extraction supercritique.

Pour la deterpénation des huiles essentielles d'agrumes par le CO₂ supercritique, les premiers travaux se sont axés sur la mesure de solubilité des composés majoritaires des huiles comme le Limonène (monoterpène C₁₀H₁₆) et le Citral (monoterpène oxygéné C₁₀H₁₆O).

Les études des équilibres de phases du système CO₂-huile essentielle ont commencé par représenter le système multicomposants (huiles) par son composé majoritaire: le Limonène dont la teneur dans les huiles essentielles est comprise entre 65 et 90%.

Les résultats expérimentaux ont permis de comparer les résultats issus des calculs proposés par différents modèles sur des équilibres de phases Limonène-CO₂, Citral-CO₂.

Coppella et Barton[39] ont modélisé les équilibres de phases pour les systèmes CO₂-Limonène et CO₂-Limonène-Citral, en utilisant l'équation de Peng-Robinson. Leurs résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux des calculs. Ils signalent que leurs tentative de prendre en compte la volatilité des composés mineurs dans leurs calculs a donné de mauvais résultats . Pour une bonne représentation des équilibres, ils ont fait varier les paramètres d'interactions binaires en fonction de la température.

Brandani et coll.[40] ont utilisé l'équation de Peng-Robinson avec la règle de mélange proposée par Panagiotopoulos et Reid. Les deux paramètres d'interactions sont calculés à partir des données de solubilité du Limonène et du Citral dans le CO₂. Dans leurs calculs d'équilibre sur le système ternaire, le paramètre d'interaction binaire $k_{Lim-Cit}$ est supposé nul car ils estiment que ces deux molécules ont une structure similaire. Leur estimation donne des résultats en accord avec les résultats expérimentaux à la limite du domaine diphasique liquide-gaz.

Temelli et coll.[41] ont étudié l'influence de la température et de la pression sur la sélectivité du CO₂ supercritique vis-à-vis des composés de l'huile d'Orange puis entre le Limonène et le Linalol. Les résultats montrent une très grande sélectivité à 70°C et 97bar, mais un très faible rendement d'extraction. Aussi, ils ont modélisé les équilibres de phases en utilisant la méthode des contributions de groupes de Stolk-Jurgense pour le calcul de la fugacité, les résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Pour le système CO₂-Cineole, Gomes de azevedo et coll.[42] ont utilisé l'équation de Peng-Robinson. Les paramètres T_c et P_c ont été estimés par la méthode de Nokay et Lydersen respectivement, tandis que le facteur acentrique a été estimé par la méthode de Pitzer. Ils estiment que l'équation d'état reproduit quantitativement l'équilibre de phases observé.

CHAPITRE V

CALCUL

V. Calcul:

Les huiles essentielles sont largement utilisées dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Aussi, les résultats expérimentaux ont prouvé la faisabilité de la technique d'extraction supercritique. Cependant pour optimiser le processus il est nécessaire de connaître l'équilibre de phases dans tout le domaine des conditions opératoires.

L'objectif de ce travail est de prévoir l'équilibre de phases des systèmes CO_2 -Limonène, CO_2 -Citral et le CO_2 -Cineole, et ce en utilisant deux équations d'état à savoir l'équation de Peng-Robinson et celle de Soave-Redlich-Kwong avec des règles de mélanges conventionnelles.

Cette étude permettra de prévoir les conditions opératoires d'une éventuelle déterpénation des huiles essentielles d'agrumes et une purification du Cineole (composé majoritaire de l'huile d'Eucalyptus).

V.1 Estimation des propriétés physiques:

Les paramètres physiques , à savoir:

- La Température critique T_c
- La Pression critique P_c
- Le Facteur acentrique ω
- Les paramètres d'interaction binaires k_{ij}

du Limonène, du Citral et du Cineole seront estimés à l'aide de corrélations appropriées.

En effet, les données expérimentales relatives aux composants des huiles essentielles sont très peu nombreuses et souvent inexistantes.

Un programme de calcul permettant l'estimation de chacun de ces paramètres a été élaboré.

V.1.1 Estimateur de température critique:

Le programme (T_c) est conçu pour calculer la température critique d'un composé chimique en connaissant sa structure et sa température d'ébullition. Ce programme détermine la température critique en sommant les contributions de groupes à partir des valeurs des différents éléments chimiques et des groupes fonctionnels.

Le programme de calcul de la température critique (T_c) est basé sur la méthode de Lydersen[33].

Les valeurs des contributions des groupements fonctionnels courants ont été mémorisées (Tableau 5). De même, des symboles ont été affectés à tous les éléments chimiques ce qui permet de reconstituer aisément n'importe quel groupement fonctionnel et de déterminer la valeur de sa contribution.

	Δ_T	Δ_P
Nonring increments		
-CH ₃	0.020	0.227
 -CH ₂	0.020	0.227
 -CH	0.012	0.210
 -C-	0.00	0.210
=CH ₂	0.018	0.198
=CH	0.018	0.198
=C-	0.0	0.198
=C=	0.0	0.198
≡CH	0.005	0.153
≡C-	0.005	0.153
Ring increments		
-CH ₂ -	0.013	0.184
 -CH	0.012	0.192
 -C-	(-0.007)	(0.154)
 -CH	0.011	0.154
 =C-	0.011	0.154
 =C=	0.011	0.154
Halogen increments		
-F	0.018	0.224
-Cl	0.017	0.320
-Br	0.010	(0.50)
-I	0.012	(0.83)
Oxygen increments		
-OH (alcohols)	0.082	0.06
-OH (phenols)	0.031	(-0.02)
-O- (nonring)	0.021	0.16
-O- (ring)	(0.014)	(0.12)
 -C=O (nonring)	0.040	0.29
 -C=O (ring)	(0.033)	(0.2)
Oxygen increments (Cont.)		
 HC=O (aldehyde)	0.048	0.33
-COOH (acid)	0.085	(0.4)
-COO- (ester)	0.047	0.47
=O (except for combinations above)	(0.02)	(0.12)
Nitrogen increments		
-NH ₂	0.031	0.095
 -NH (nonring)	0.031	0.135
 -NH (ring)	(0.024)	(0.09)
 -N- (nonring)	0.014	0.17
 =N- (ring)	(0.007)	(0.13)
-CN	(0.060)	(0.36)
-NO ₂	(0.055)	(0.42)
Sulfur increments		
-SH	0.015	0.27
-S- (nonring)	0.015	0.27
-S- (ring)	(0.008)	(0.24)
=S	(0.003)	(0.24)
Miscellaneous		
 -Si-	0.03	(0.54)
 -B-	(0.03)	

Tableau 5: Contributions de groupes des propriétés critiques de Lydersen

Comme exemple, considérons le Limonène (C₁₀H₁₆) (figure 16-a) les contributions des groupements fonctionnels seront comme suit:

Groupement fonctionnel	N ^{bre} par molécule	ΔT
-CH ₃	2	0.020
=CH ₂	1	0.018
$\begin{array}{c} \\ =C- \end{array}$	1	0.0
-CH ₂ -	3	0.013
$\begin{array}{c} \\ -CH \\ \end{array}$	1	0.012
$\begin{array}{c} \\ =CH \\ \end{array}$	1	0.011
$\begin{array}{c} \\ =C- \end{array}$	1	0.011

L'estimation de la température critique sera faite à l'aide de l'équation (IV.35)[33] suivante:

$$T_c = \frac{T_b}{\left(0.567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2\right)}$$

Où:

T_c : Température critique

T_b : Température d'ébullition

ΔT : Contribution de groupe

On trouvera pour le Limonène: $T_c = 662.638303$ K

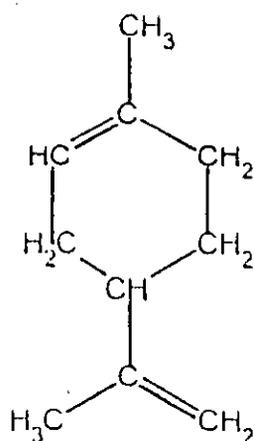


Figure16-a: Limonène

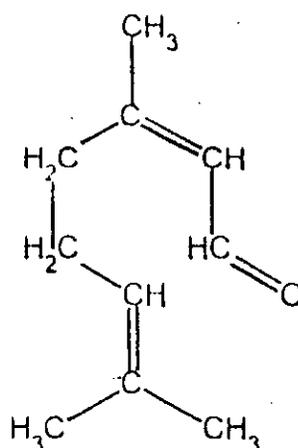


Figure16-b: Citral

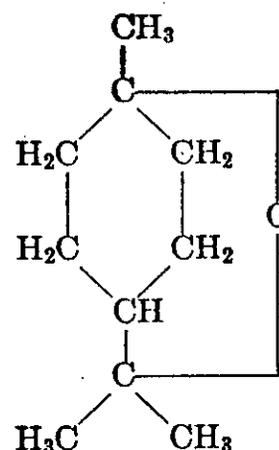


Figure16-c: Cineole

Pour le Cineole ($C_{10}H_{16}O$)(Figure16-b) les contributions doivent être comme suit:

Groupe fonctionnel	N ^{bre} par molécule	ΔT
-CH ₃	3	0.020
-CH ₂ -	4	0.013
-CH	1	0.012
-C-	2	-0.007
-O-	1	0.014

L'estimation de la température critique $T_c = 665.38488$ K

V.1.2 Estimateur de la pression critique:

Le programme (P_c) élaboré pour estimer la pression critique des composés, est basé sur la méthode de Lydersen[33].

Les symboles et les valeurs des contributions des groupements fonctionnels ont été mémorisés dans le programme.

Le calcul de la pression critique se fait après l'introduction des symboles des différents groupements fonctionnels et de leurs nombres dans le composé.

La pression critique est déterminée à l'aide de l'équation [IV.36]:

$$P_c = \frac{MW}{(0.34 + \sum \Delta P_i)^2}$$

Où:

P_c : Pression critique

MW : Poids moléculaire

ΔP_i : Contribution de groupe

Comme exemple: les contributions pour le Citral ($C_{10}H_{16}O$)(figure16-c), doivent être:

Groupe fonctionnel	N ^{bre} par molécule	ΔP_i
-CH ₃	3	0.227
-CH ₂	2	0.227
=CH	2	0.198
=C-	2	0.198
-C=O	1	0.29

On trouve pour le Citral $P_c=23.247$ bar

VI.3.3 Estimateur du facteur acentrique:

Pour utiliser ce programme T_b , T_c , P_c doivent être connues ou estimés.

Le facteur acentrique (ω) est déterminé à l'aide de l'équation [IV.43]:

$$\omega = \frac{\left[-\ln(P_c) - 5,92714 + 6,09648(\theta)^{-1} + 1,28862 \ln(\theta) - 0,16934(\theta)^6 \right]}{\left[15,2518 - 15,6875(\theta)^{-1} - 13,4721 \ln(\theta) + 0,43577(\theta)^6 \right]} \quad (\text{IV.53})$$

Où:

T_b : Température d'ébullition normale

T_c : Température critique

P_c : Pression critique

ω : Facteur acentrique

θ : T_b/T_c

Résultats:

Dans le tableau suivant sont regroupés les valeurs de T_c , P_c , ω pour les trois composés:

	Limonène	Citral	Cineole
T_c (K)	662.6383	705.243	665.384888
P_c (bar)	27.05625	23.247	27.2984917
ω	0.304986	0.4520117	0.27687757

Tableau 6 : Valeurs estimées pour les trois composés

Les résultats obtenus par les différentes méthodes citées précédemment pour le Limonène et le Citral (comme exemple) sont donnés dans les tableaux 7 et 8.

	Ambrose	Joback	Lydersen	Fedors	Nokay	Constantinou
$T_c(K)$	657.57	659.77	662.6383	638.77	654.40	643.44
$P_c(\text{bar})$	25.48	27.23	27.05625		27.50	21.96
$\omega(\text{Constantinou})$						0.3279
$\omega(3/7)$	0.3149	0.3277	0.3184		0.3595	
$\omega(\text{Lee})$	0.3730	0.3420	0.30498		0.3744	

Tableau 7: Caractéristiques critiques calculées pour le Limonène

	Ambrose	Joback	Lydersen	Fedors	Constantinou
$T_c(K)$	696.78	701.18	705.243	673.11	656.73
$P_c(\text{bar})$	25.18	24.96	23.25		20.13
$\omega(\text{Constantinou})$					0.7127
$\omega(3/7)$	0.5666	0.5581	0.5206		
$\omega(\text{Lee})$	0.5263	0.5076	0.452		

Tableau 8: Caractéristiques critiques calculées pour le Citral

Les résultats obtenus par les méthodes de Joback, Lydersen et Gambill sont sensiblement identiques (Ecart relatif inférieur à 2%). Par contre, les valeurs issues des méthodes d'Ambrose et de Constantinou s'éloignent sensiblement de ces valeurs.

VI.3.3 Estimateur du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}):

Ce programme est basée sur la méthode d'Elliot et coll.[23], décrite précédemment cette méthode de lissage nécessite la connaissance des pressions de bulle ou de rosée expérimentales du binaire considéré, la valeur du coefficient d'interaction binaire retenue correspondra à la valeur donnant l'écart minimal entre la propriété calculée (pression de bulle pression de rosée) et la valeur expérimentale.

L'organigramme du programme k_{ij} est donné dans l'annexe.

Par manque de données expérimentales pour les systèmes CO₂-Limonene, CO₂-Citral, CO₂-Cineole. Les valeurs k_{ij} utilisées sont celles trouvées dans la littérature [40],[42].

Ainsi on rapporte dans le tableau (9) les valeurs des coefficients d'interaction binaires trouvées:

Système	k_{ij}
CO ₂ -Limonene	0.080
CO ₂ -Cineole	0.075
CO ₂ -Citral	0.085

Tableau 9: Coefficients d'interaction binaire

V.2 Calcul des équilibres liquide-vapeur:

V.2.1 Structure du programme ELV:

Ce programme de simulation a été réalisé afin de calculer et prévoir les équilibres liquide-vapeur en présence d'un fluide supercritique, à des températures et pressions fixes. A partir seulement des données des corps purs et d'autres propriétés physico-chimiques.

Ayant opté pour la méthode de résolution de Newton-Raphson, les calculs des équilibres sont basées sur l'équation d'état de Peng-Robinson où celle de Soave-Redlich-Kwong.

Ce programme écrit en langage pascal comporte les procédures (sous-programmes) suivantes:

1. *Mixrul:*

cette procédure calculera les paramètres d'équation d'état pour les corps purs et pour les mélanges selon la règle de mélange adoptée (règle de mélange conventionnelle).

2. *Zcube:*

cette procédure est chargée de résoudre l'équation linéaire du troisième degré correspondante à l'équation d'état mise sous sa forme cubique par la méthode de Cardan[], il fournit donc les facteurs de compressibilité vapeur et liquide.

3. *Fuga:*

Permet de calculer les coefficients de fugacité vapeur et liquide pour chaque constituant du mélange à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson ou de Soave-Redlich-Kwong. Pour cela il fait appel à la procédure Zcube .

4. *Flash:*

appelée par le programme principal cette procédure calculera la composition des deux phases en présence pour chaque constituant du mélange. elle permet également de calculer le taux de vaporisation(V/F). En utilisant la méthode de Rachford-Rice.

L'organigramme du programme ELV est donné dans l'annexe.

V.2.2 Résultats:

V.2.2.1 Equilibre liquide-vapeur des systèmes binaires:

Binaire CO₂-Limonène:

Pour une alimentation de 80% de CO₂ et 20% de Limonène (%molaire) les figures 17, 18, 19 et 20 montrent les résultats obtenus en effectuant un calcul flash à des températures proches de la température critique du CO₂ à T=308.2K, T=313K, T=318.2K et T=323.2K. avec les équations d'états de PR et SRK .

Les données expérimentales sont rapportées par de Azevedo et coll.[42] et Stahl et Gerard[43].aux température 308.2., 313.2 et 318K

Binaire CO₂-Citral:

Les figures 21,22,23 représentent l'équilibre de phases du système CO₂-Citral en utilisant l'équation d'état de PR et de SRK pour une alimentation de 80% en CO₂ et 20% en Citral.

Binaire CO₂-Cineole:

Les différents diagrammes d'équilibre obtenus pour une alimentation de 80% de CO₂ et de 20% en Cineole sont représentés sur les figures 24, 25, 26 en utilisant l'équation d'état de PR et de SRK. Les données expérimentales sont rapportées par de Azevedo et coll.[42].

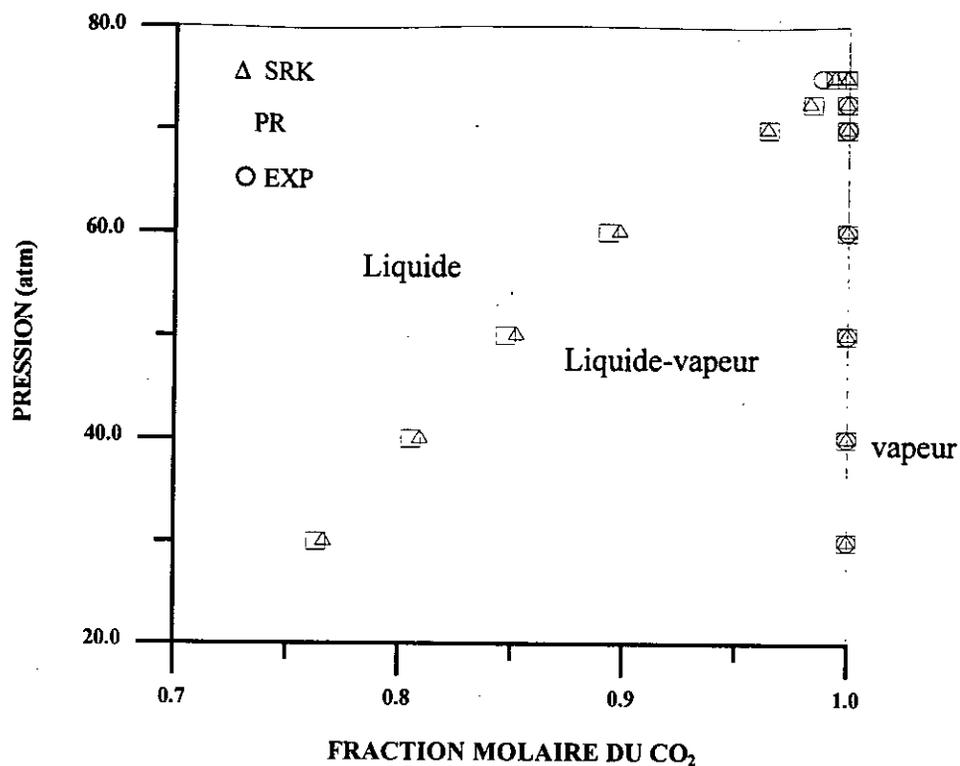


Figure 17 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂ + Limonène à T=308.2K

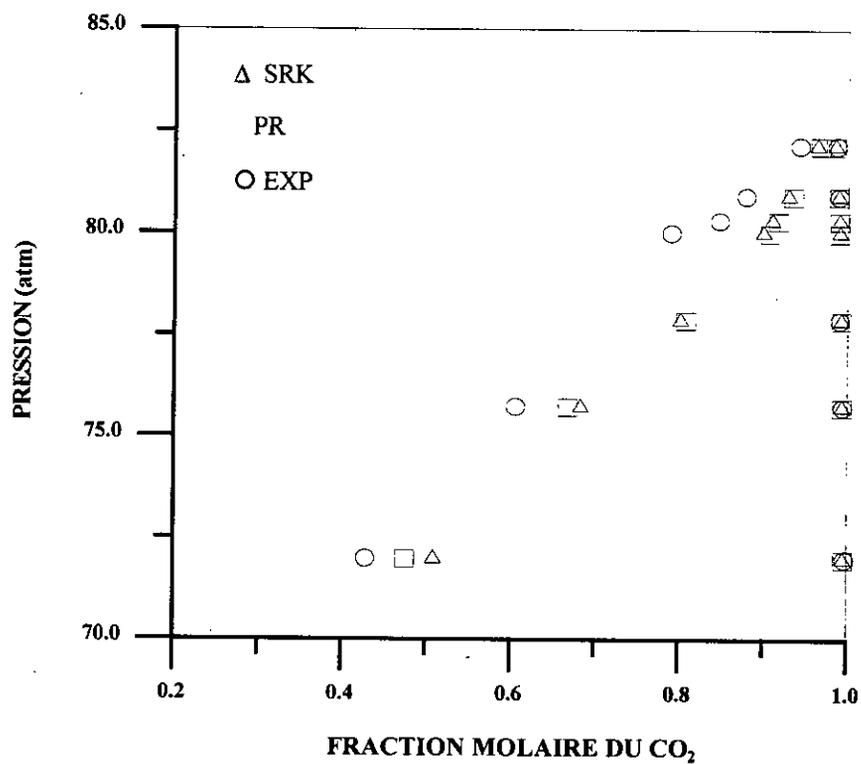


Figure 18 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂ + Limonène à T=313K

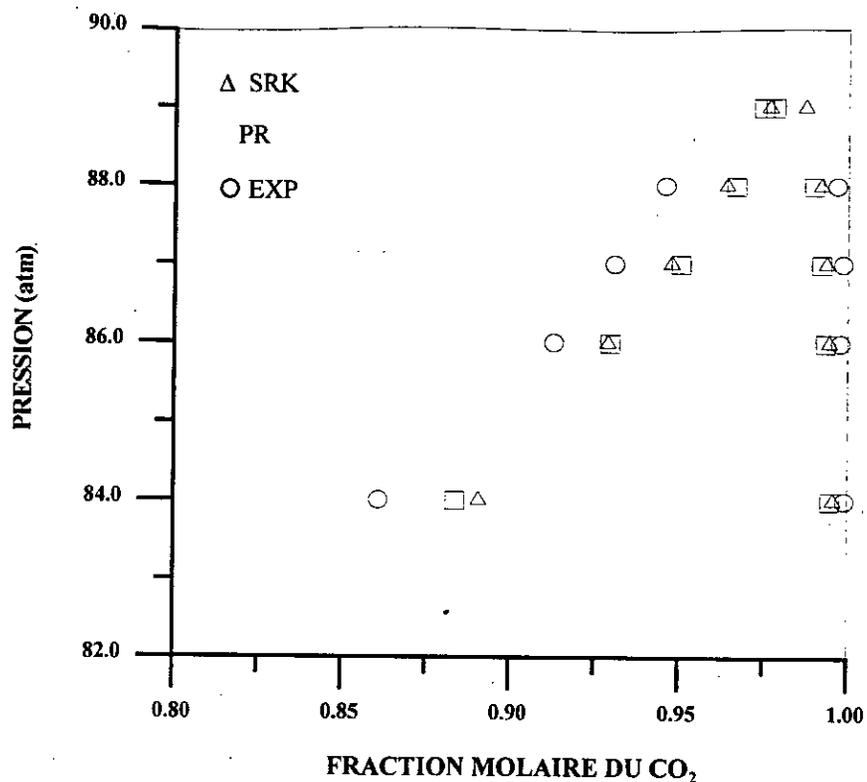


Figure 19: Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂ + Limonène à T=318.2K

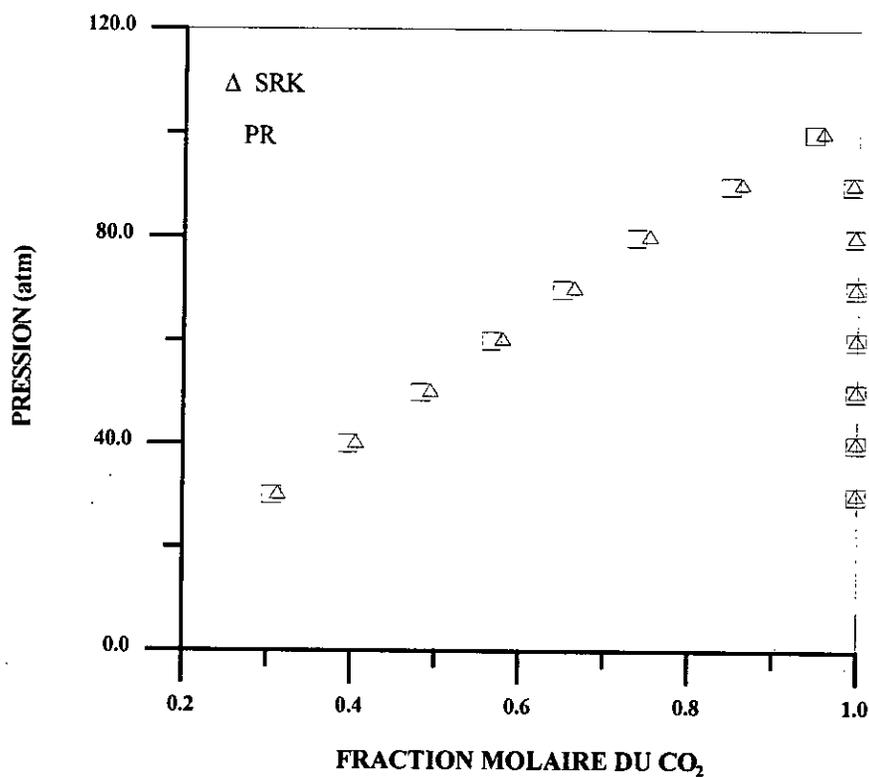


Figure 20: Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂ + Limonène à T=323.2K

Les résultats présentés sur les figures 17 à 20 montrent qu'à une température et une pression fixées, et suivant la composition de la charge le système peut se trouver dans l'un des trois états suivant:

- Un état monophasique liquide caractérisé par une concentration en soluté élevé.
- Ensuite, si la quantité du soluté diminue un état diphasique apparaît.
- Si la quantité du soluté devient très faible, le fluide ne contient pratiquement que du CO₂ et le système devient monophasique gazeux.

Ainsi, il apparaît, que suivant la quantité du soluté introduite le système est soit monophasique soit diphasique.

Aussi, les figures font apparaître que le point critique du mélange se déplace vers les hautes pressions lorsque la température augmente.

Il serait donc souhaitable d'opérer à une température proche de la température critique du CO₂ afin de limiter le coût de l'extraction.

Par exemple pour la deterpénation d'une huile de Citron, il serait souhaitable de mettre en oeuvre une extraction à une température et une pression proches respectivement de 313K et 80 atm.

On note, que pour le système Limonène-CO₂, l'estimation de l'équilibre avec les deux équations d'état de PR et de SRK est sensiblement la même.

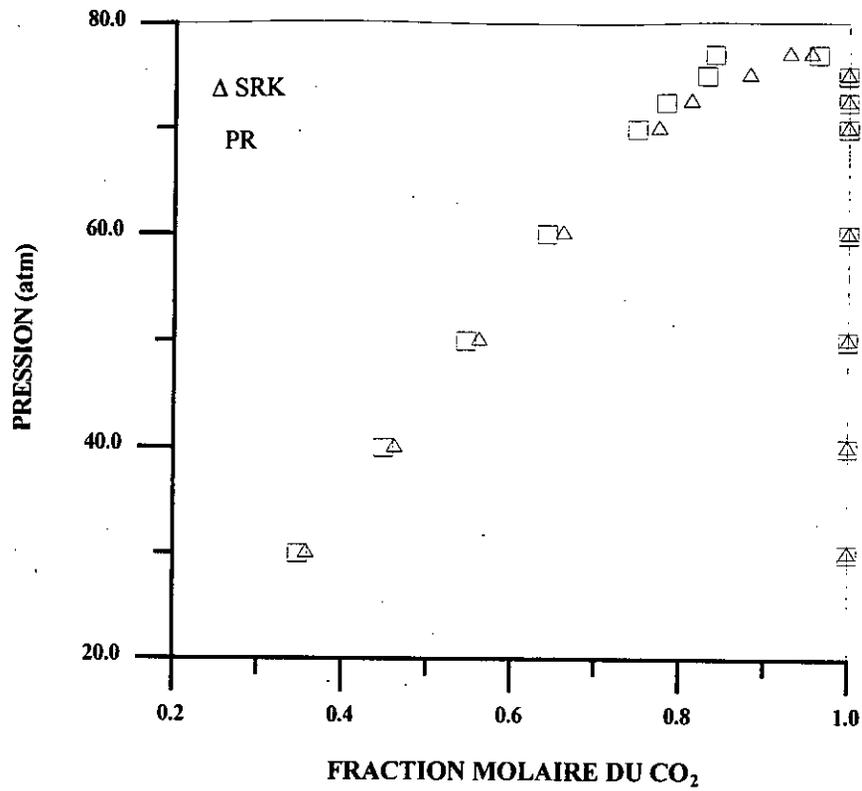


Figure 21: Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂ + Citral à T=308.2K

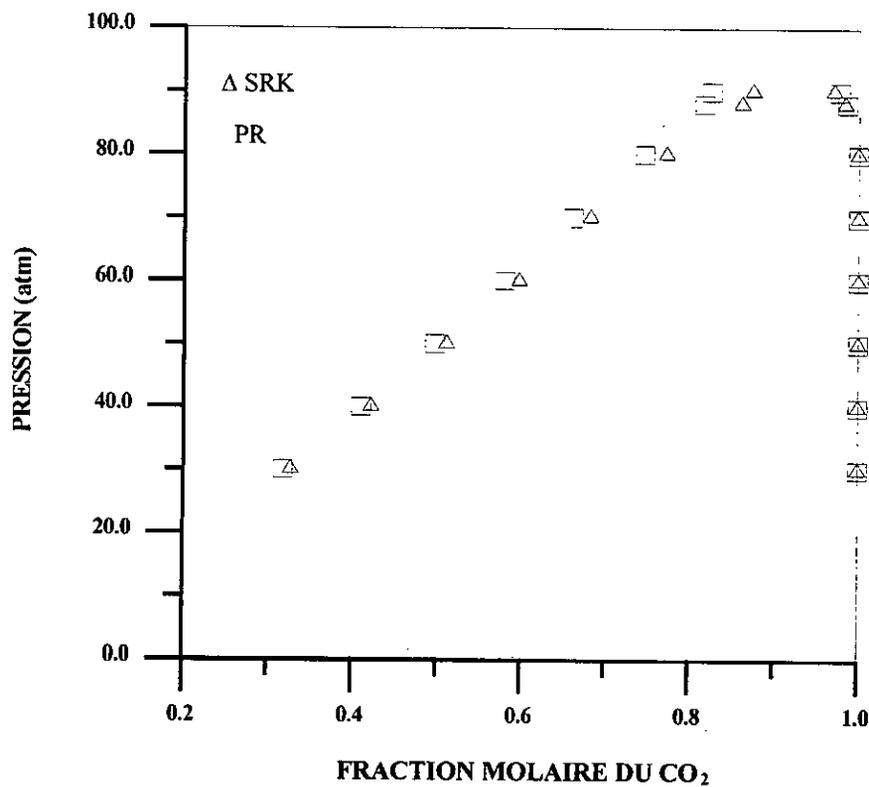


Figure 22: Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂ + Citral à T=315K

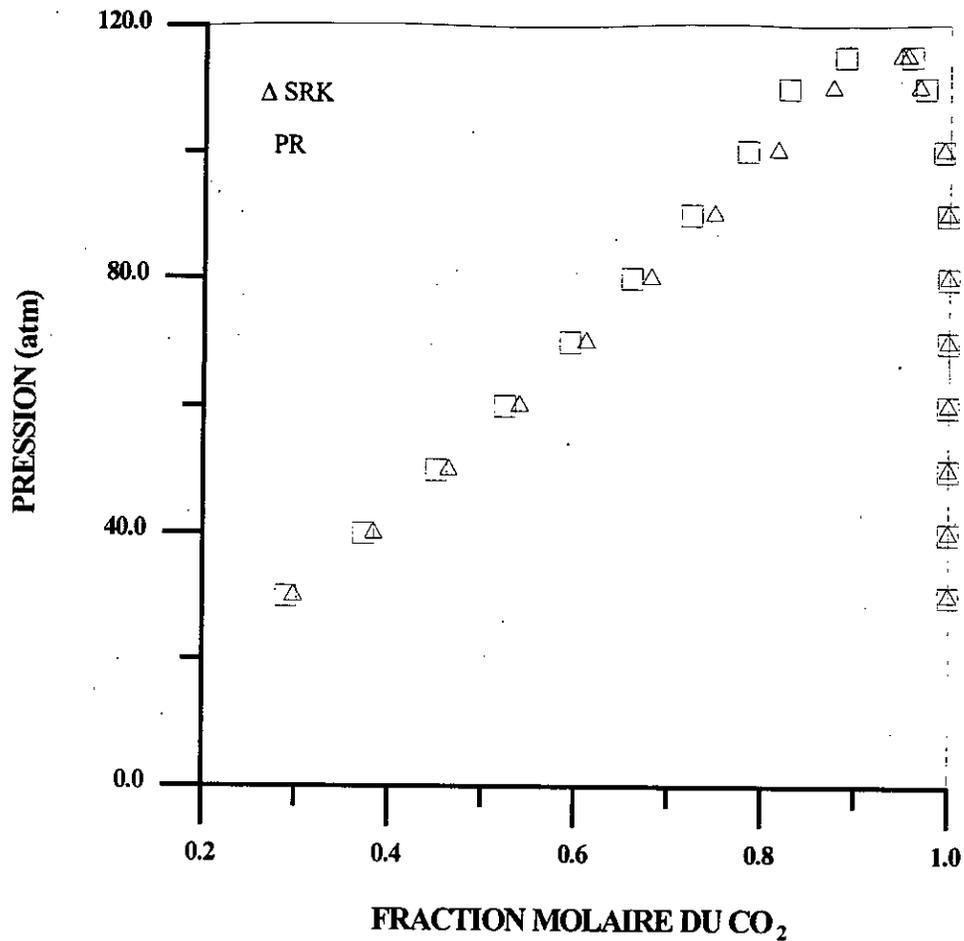


Figure 23: Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂ + Citral à T=323.2K

Les figures 21 à 23 représentant les équilibres du système CO₂-Citral font apparaître un comportement similaire à celui observé pour le système CO₂-Limonène, du fait de la ressemblance de la structure moléculaire de ces deux composés.

On note toutefois, une solubilité sensiblement plus élevée du Limonène dans le CO₂.

Pour ce système il est recommandé des conditions opératoires voisines de 315K et 85 atm.

Les prédictions de l'équilibre du système obtenues avec les équations de PR et SRK donnent pratiquement le même résultat.

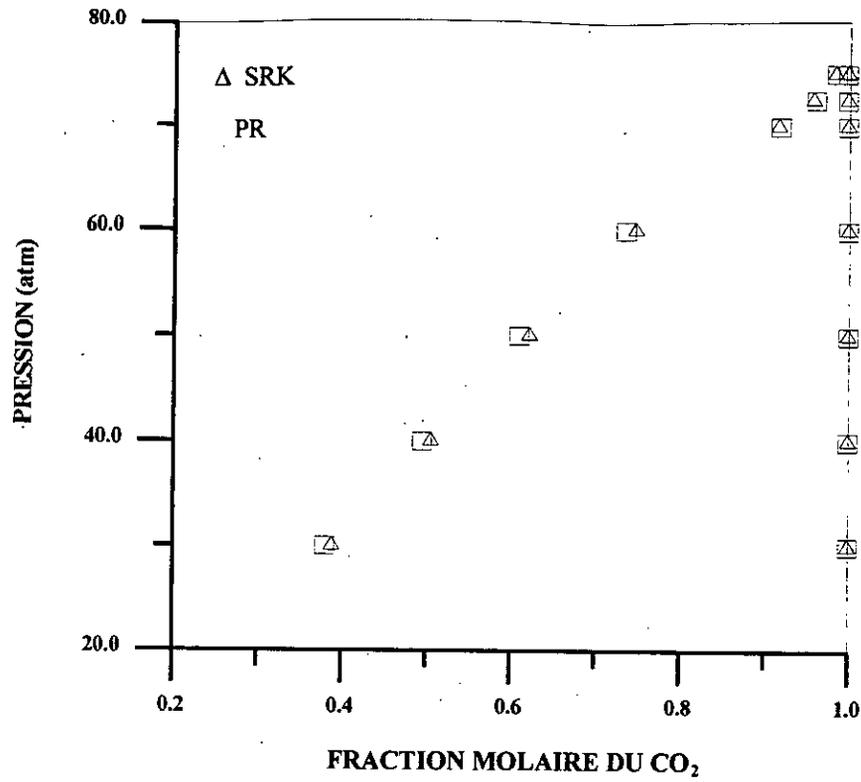


Figure 24: Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂ + Cineole à T=308.2K

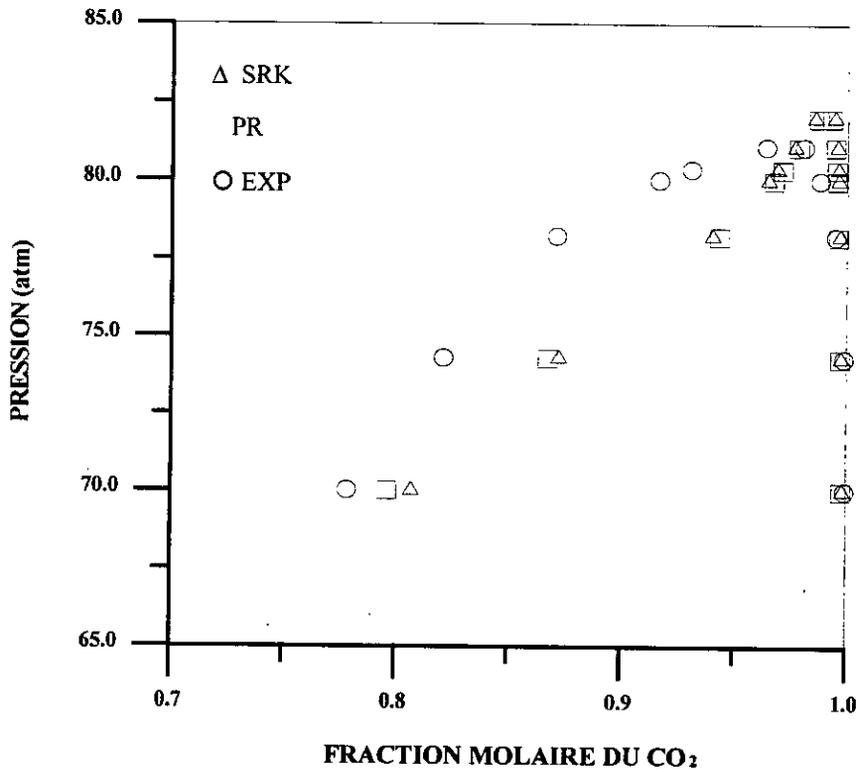


Figure 25: Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂ + Cineole à T=313K

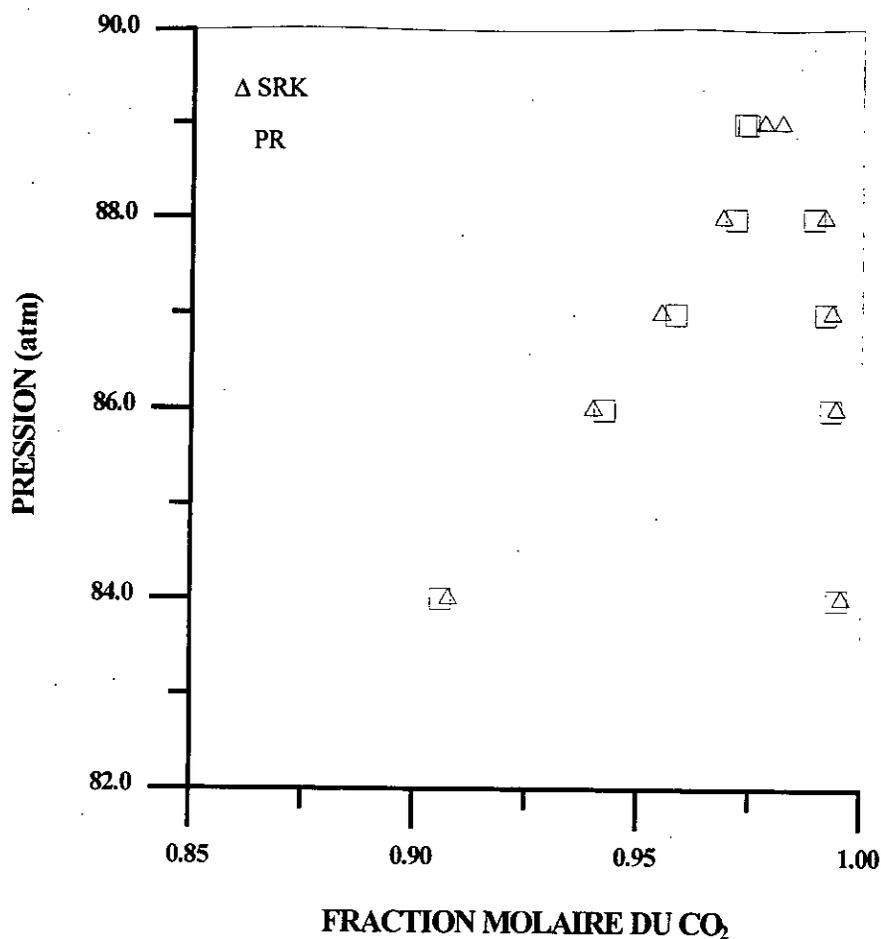


Figure 26: Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂ + Cineole à T=318.2K

Les résultats de l'étude de l'équilibre du système CO₂-Cineole présentés sur les figures 24 à 26 conduisent aux mêmes remarques et conclusions que celles relatives aux systèmes CO₂-Limonène et CO₂-Citral

Afin de déterminer la fiabilité de la prédiction des équilibres de phases par les équations d'états nous avons porté sur les figures 27, 28, 39 les écarts observés par rapport aux valeurs expérimentales.

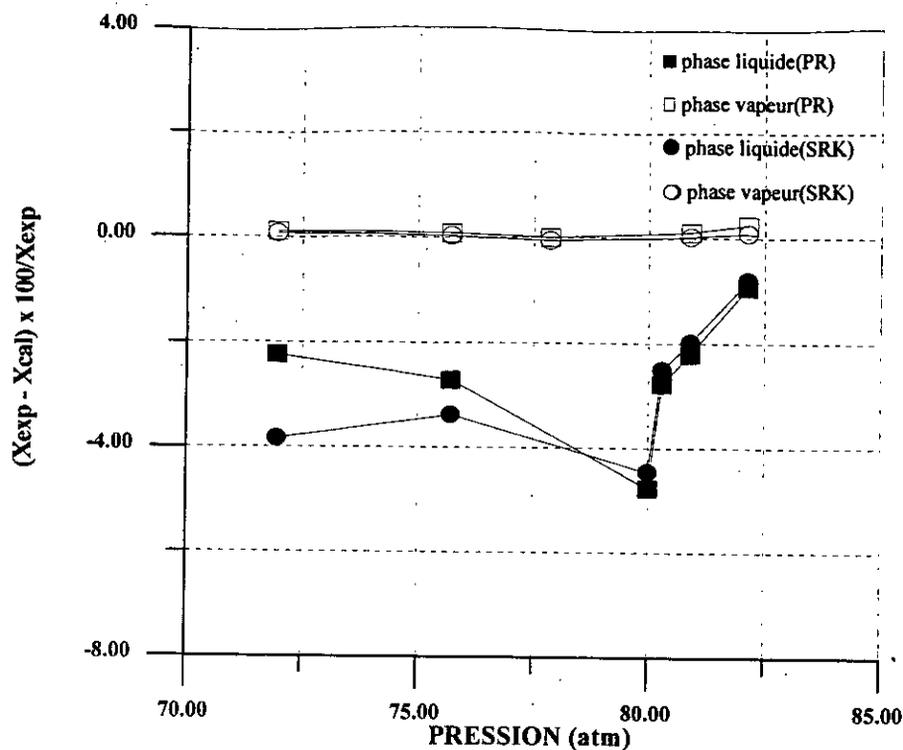


Figure27: Déviation dans les compositions des phases liquide et vapeur du système CO₂+Limonène à T=313 K.

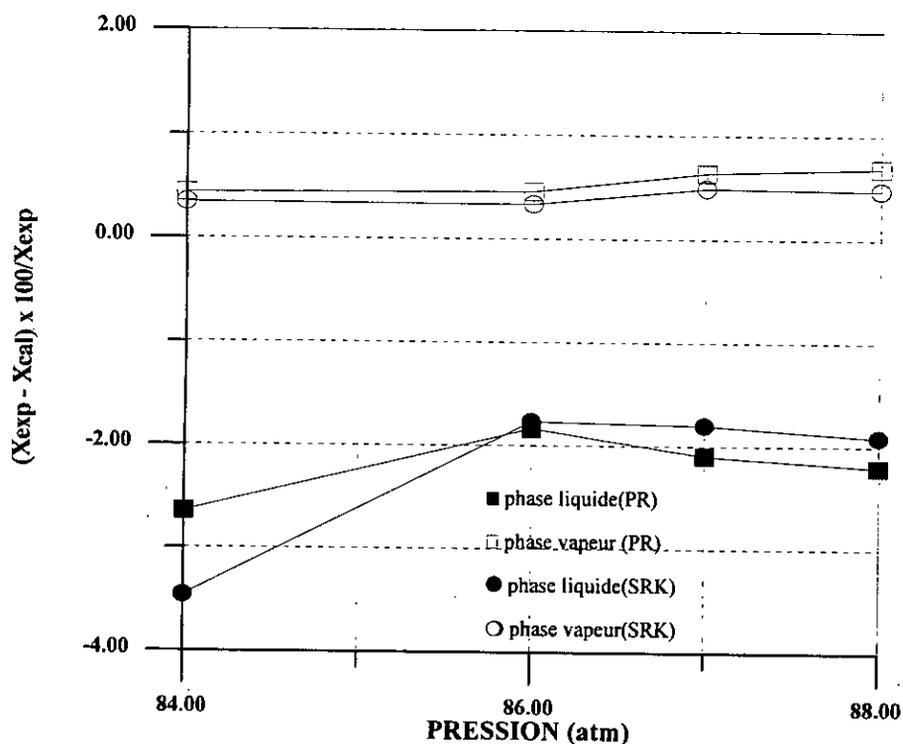


Figure28: Déviation dans les compositions des phases liquide et vapeur du système CO₂+Limonène à T=318.2K.

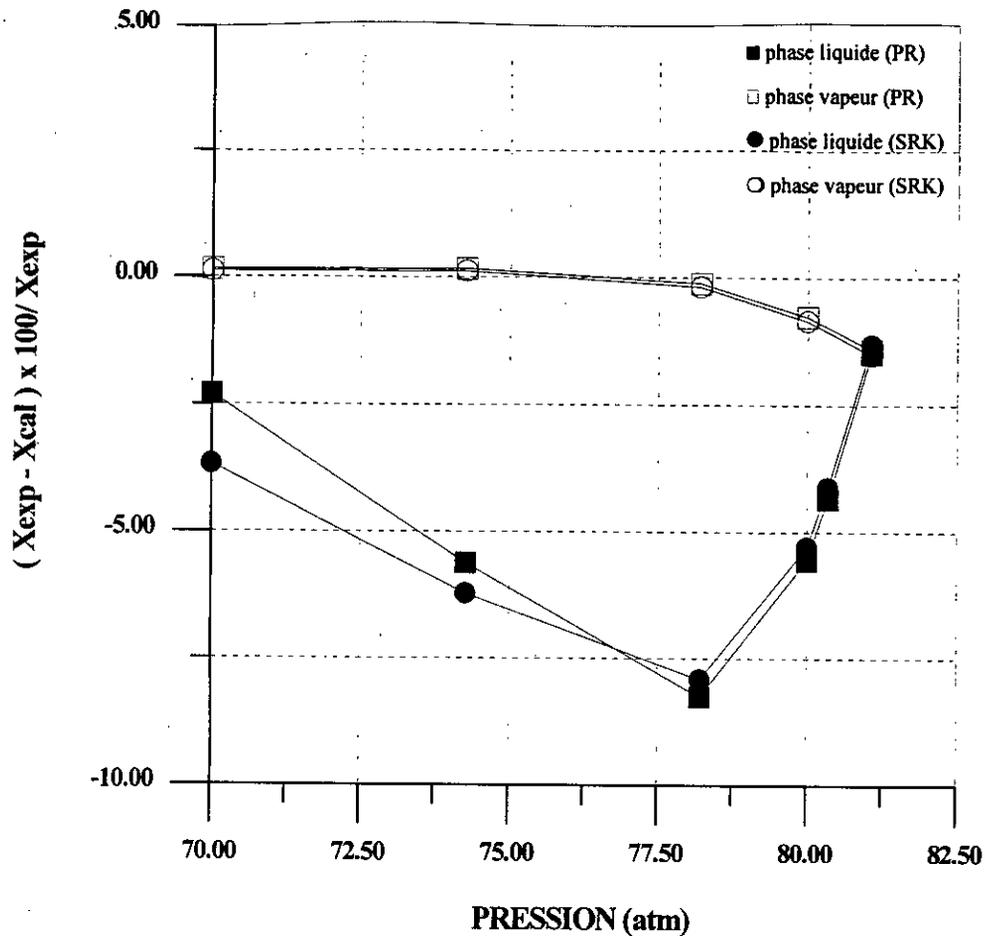


Figure 29: Déviation dans les compositions des phases liquide et vapeur du système CO₂+Cineole à T=313K.

Les figures 27, 28, 29 montrent que:

Pour la phase liquide l'écart le plus élevé (de l'ordre de 7%) est observé pour le système CO₂-Cineole, ceci serait du aux paramètres estimés T_c , P_c , ω et k_{ij} .

En effet d'après G.Hottier [14] les paramètres d'interaction binaires k_{ij} agissent surtout sur la phase liquide par contre le paramètre P_c agit essentiellement sur la phase vapeur.

Comme l'estimation du k_{ij} repose sur des données d'équilibre expérimentales il sera difficile d'y remédier car il existe peu de mesures expérimentales.

V.2.2.2 Equilibre liquide-vapeur des systèmes ternaires:

Ternaire CO₂-Limonène-Cineole:

Les tableaux 10 et 11 montrent les résultats expérimentaux et calculés pour le système ternaire CO₂-Limonène-Cineole à la température 313 K.

Les calculs ont été effectués à l'aide des équations d'état de PR et de SRK. Les données expérimentales sont rapportées par de Azevedo et coll.[42].

L'alimentation est de 80% de Cineole et 20% de Limonène. pour le CO₂ elle représente 90% de la charge initiale (%molaire)

P(atm)	x(CO ₂) _{exp}	x(CO ₂) _{calc}	x(Limo) _{exp}	x(Limo) _{calc}	x(Cine) _{exp}	x(Cine) _{calc}	y(CO ₂) _{calc}	y(Limo) _{calc}	y(Cine) _{calc}
74	0.888	0.864380820	0.025	0.02713089	0.087	0.10848828	0.99791357	0.00039789	0.0016885
76	0.859	0.899846926	0.030	0.02003064	0.111	0.08012243	0.99757886	0.00046591	0.0019552
77.5	0.867	0.927015983	0.031	0.01459218	0.102	0.05839183	0.99724991	0.00053338	0.0022167
80	0.914	0.964680808	0.023	0.00705531	0.063	0.02826388	0.99641384	0.00070452	0.0028816
82	0.950	0.985704303	0.012	0.00285055	0.038	0.01144497	0.99457999	0.00107452	0.0043453

Tableau 10: Compositions liquide et vapeur expérimentales et calculées (PR) du système ternaire CO₂-Limonène-Cineole à 313 K.

P(atm)	x(CO ₂) _{exp}	x(CO ₂) _{calc}	x(Limo) _{exp}	x(Limo) _{calc}	x(Cine) _{exp}	x(Cine) _{calc}	y(CO ₂) _{calc}	y(Limo) _{calc}	y(Cine) _{calc}
74	0.888	0.8579731137	0.025	0.028415555	0.087	0.113611331	0.99743983	0.00048844	0.0020717
76	0.859	0.8986922910	0.030	0.020261830	0.111	0.081045874	0.99702558	0.00057318	0.0024012
77.5	0.867	0.9293643002	0.031	0.014121382	0.102	0.056514317	0.99662455	0.00065614	0.0027193
80	0.914	0.9671890027	0.023	0.006552571	0.063	0.026258425	0.99562456	0.00086139	0.0035141
82	0.950	0.9870360313	0.012	0.002583107	0.038	0.010379088	0.99312556	0.00136452	0.0055080

Tableau 11: Compositions liquide et vapeur expérimentales et calculées (SRK) du système ternaire CO₂-Limonène-Cineole à 313 K.

Ternaire CO₂-Limonène-Citral:

Avec une alimentation de 80% en Limonène et 20% en Citral L'équilibre de phases pour le système ternaire CO₂-Limonène-Citral est obtenu en utilisant les équations d'état de PR et de SRK a T=323.2 K.(Tableau 12 et 13).

P(atm)	x(CO ₂)	x(Limonène)	x(Citral)	y(CO ₂)	y(Limonène)	y(Citral)
90	0.832158310	0.13388569	0.033955982	0.995253318	0.00434162	0.000405061
95	0.903670896	0.07709498	0.019234122	0.990736920	0.00819395	0.001069099
97	0.942633170	0.04641540	0.010948689	0.980534060	0.01655879	0.002902076
100	0.954938415	0.03693915	0.008030016	0.957285780	0.03509928	0.007518572
105	0.958515624	0.03373612	0.007234355	0.958532309	0.03372292	0.007230716

Tableau 12: Compositions liquide et vapeur calculées (SRK) du système ternaire CO₂-Limonène-Citral à 323.2 K.

P(atm)	x(CO ₂)	x(Limonène)	x(Citral)	y(CO ₂)	y(Limonène)	y(Citral)
90	0.813160778	0.14888749	0.037951730	0.994334470	0.005166704	0.0004988232
95	0.886191804	0.09090290	0.022905270	0.988749165	0.009923830	0.0032698100
97	0.93004248	0.05645740	0.013498008	0.972735730	0.023001198	0.0042580553
100	0.949469507	0.04134161	0.009136166	0.953065102	0.038531804	0.0083465490
105	0.95743599	0.03463826	0.007463740	0.957453910	0.034624100	0.0074598200

Tableau 13: Compositions liquide et vapeur calculées (PR) du système ternaire CO₂-Limonène-Citral à 323.2 K.

Les résultats obtenus pour le système ternaire CO₂-Limonène-Cineole indique que le CO₂ supercritique dissout aussi bien le Limonène que le Cineole, ce qui confirme les résultats obtenus pour les binaires.

On remarque toutefois que la composition à l'équilibre du Cineole est plus importante, ainsi le CO₂ est utilisé pour la purification des mélanges riche en ce composé.

Pour le ternaire CO₂-Limonène-Citral, la proportion du Limonène est plus élevée en équilibre, ceci est traduit par la présence du Limonène en forte proportion dans l'alimentation et par sa solubilité élevée par rapport au Citral, ainsi on peut effectuer une deterpénation des huiles d'agrumes.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés par de Azevedo et coll.[42] à 313 K pour le système CO₂-Limonène-Cineole.

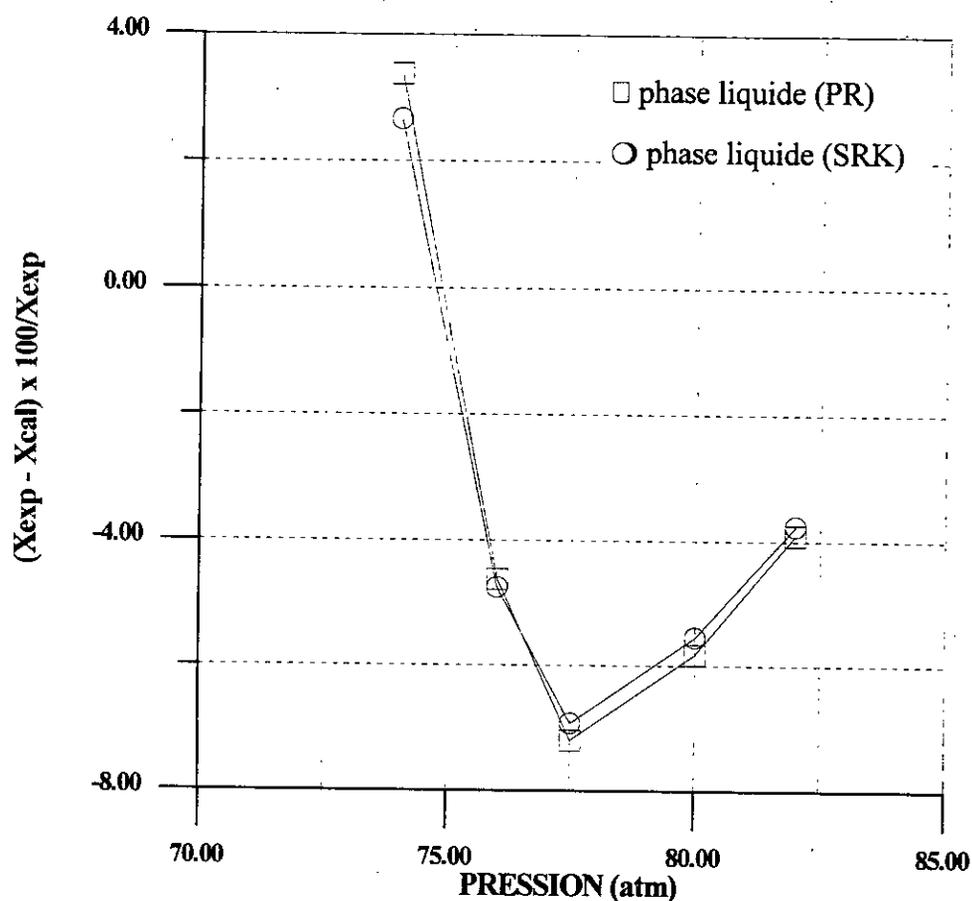


Figure 30: Déviation dans les compositions des phases liquide du système CO₂-Limonène-Cineole à T=313 K

Nous avons porté sur la figure (30) les écarts observés entre les valeurs expérimentales et calculées des compositions du CO₂ en phase liquide.

Les erreurs les plus importantes sont constatées autour du point critique du mélange au environ de $P=77.5$ atm. pour le système CO₂-Limonéne-Cineole à $T=313$ K.

Conclusion générale:

La modélisation thermodynamique à l'aide des équations d'état à savoir l'équation de Peng-Robinson et celle de Soave-Redlich-Kwong nous a permis de prévoir le comportement des différents systèmes des composés d'huiles essentielles. Cependant une amélioration de l'estimation des paramètres T_c , P_c et ω et l'ajustement du paramètre d'interaction binaire k_{ij} nous semble nécessaire pour améliorer le modèle thermodynamique proposé.

Aussi, cette étude nous a permis de suggérer des conditions opératoires pour une éventuelle déterpénation des huiles d'agrumes et pour la purification du 1,8-Cineole (produit majoritaire de l'huile d'Eucalyptus).

La méthode de détermination des équilibres de phases binaire et ternaire par une équation d'état dans un domaine restreint pression-température s'avère satisfaisante dans le cas des systèmes CO_2 -composés purs d'huiles essentielles.

L'utilisation de cette méthode doit être bien sur étendue à des températures plus élevées et appliquée à d'autres exemples pour confirmer les modèles thermodynamiques et mathématiques et préciser leur limites.

Toutefois, de par sa rapidité et sa simplicité, cette méthode présente déjà un intérêt certain pour accéder aux données utiles dans la conception, simulation et contrôle d'équipements ou d'unités d'extraction supercritique.

Enfin, nous croyons que La maîtrise technologique des procédés d'extraction par fluides supercritiques ne sera pas l'élément essentiel qui conditionnera leur développement futur. Mais en préalable, grâce aux travaux de laboratoire et aux études de recherche et développement, il faut avoir renforcé nos connaissances de base et le savoir-faire indispensables à ce développement.

Bibliographie

- [1]. Perrut, M., L'extraction par fluide supercritique, L'Actualité Chimique, Avril-Mai, 1988, P165-169.
- [2]. Perrut, M., Biofutur, 43-47, Juin 1989.
- [3]. Reid, R.C., R. T. Kurnik, Reviews In Chemical Engineering, 1(2), 181-250, (1983).
- [4]. Atkins, P. W, Chimie Physique, Tome1, Technique et documentation-LAVOISIER, Vuibert, Paris, 1983.
- [5]. Eisenbach, W. O., Nat. Asi. Ser, 206, 371-88 (1987)
- [6]. De Filippi, R. P., Chem. Ind., 390-394 (19 Juin 1982)
- [7]. Brunner, G., B. Bunsengers, Phys. Chem., 88, 887-91 (1984)
- [8]. Cesari, G., M. Fermeglia, I. Kikic., et M. Policastro, Computer. Chem. Eng, 13 (10), 1175-81 (1989)
- [9]. Brennecke, C. A. Eckert, Phase Equilibria For Supercritical Fluid Process Design, Aiche Journal, Sept 1989 P1409-1427.
- [10]. Perrut, M., Information Chimie n° 272, 1986, P.129.
- [11]. Daurelle, T., Thèse Doctorat INPL, 1988, P.82.
- [12]. Perrut, M., Brevet Français n°8510468 du 9/7/1985.
- [13]. Perrut, M., Les Procédés de Fractionnement avec fluides supercritiques., édition de l'ENSIC, PP:1-11.
- [14]. Hotier, G., F. X. Cormerais, C. Magnin, Proceedings of the Int.Symposium On Supercritical Fluids, Nice, 17-19, Oct. 1989, Ed. M. Perrut, INPL, Nancy, Tome2, P. 851.
- [15]. Boumghar, Y., R. Belabbes, Communication aux journées d'études sur les plantes et leurs applications industrielles, 29 et 30 Octobre 1988, Chambre Nationale de Commerce d'Alger.
- [16]. Perrut, M., (Coordinateur), Les Fluides Supercritiques: Caractéristiques et Applications, Actes du Colloque de Pont-A-Mousson, Mai 1987, Ed- INPL.R, 1987.
- [17]. Mc Hugh, M.A., et V. J. Krukoni, Supercritical Fluid Extraction Practice and Principles, Butterworths, Boston, 1984.
- [18]. Ely, J. F., J. K. Baker, Gov. Rep. Announce. Index (US), 84 (10), 1984.

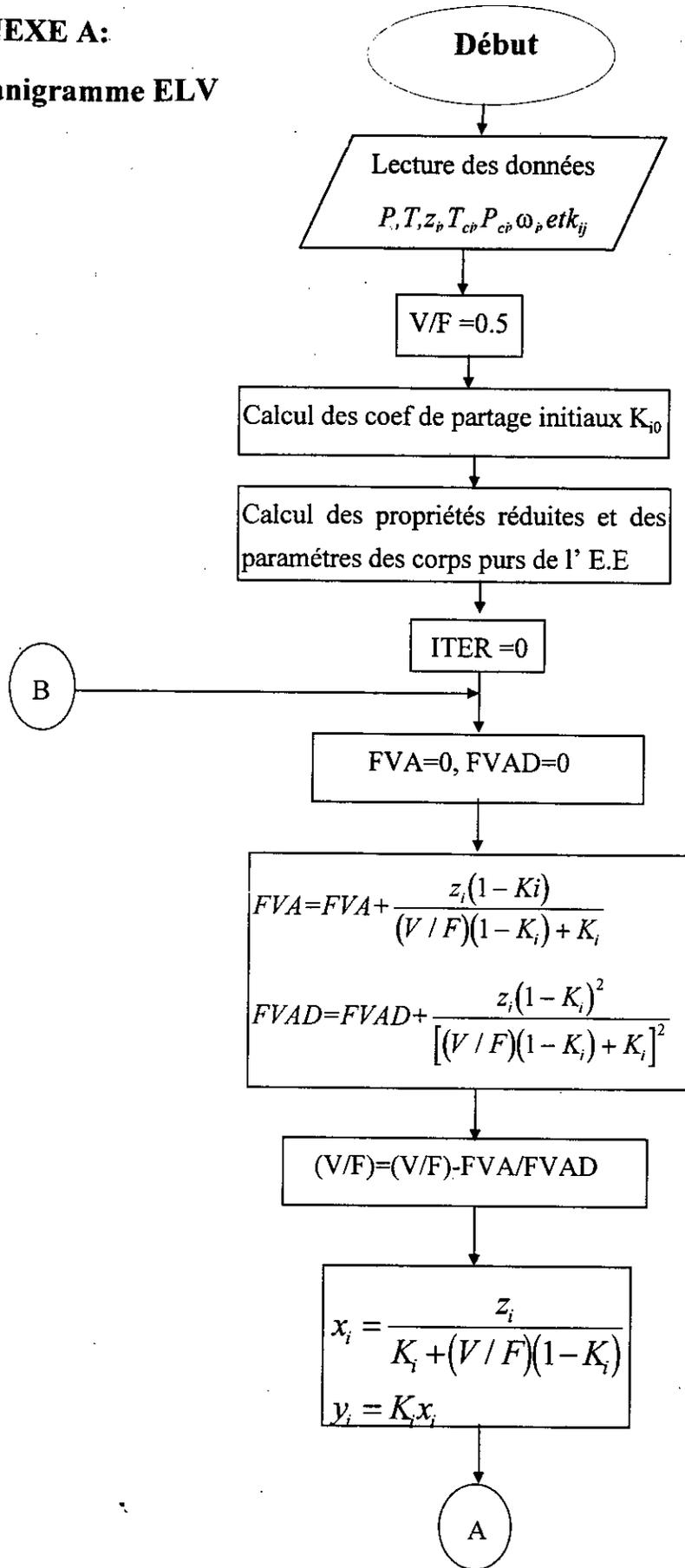
- [19]. Benmansour, A., L'Extraction au CO₂ Supercritique: Aspect Physique, Thermodynamique et Technico-economiques, PFE, ENP, 1989.
- [20]. Vidal, J., Thermodynamique: Méthodes Appliquées au Raffinage et au Génie Chimique, Tome 1 et 2, édition Technip 1974.
- [21]. Couriou, J. P., Equilibre Liquide-Vapeur, J(1028), Edition Techniques de L'Ingénieur, Juin 1985.
- [22]. Reid, R. C., J. M. Prausnitz et T. K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, 3^{ème} édition, Mc Graw-Hill, NY, 1977.
- [23]. Edmister, W. C., Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Vol. 1, 2^{ème} édition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1984.
- [24]. Prausnitz, J. M., C. A. Eckert, J. P. O'Connell, et R. V. Orye, Computer Calculation for Multicomponent Vapor-liquid Equilibria, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1967).
- [25]. Renon, H., L. Asselineau, G. Cohen, et C. Raimbault, Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide, Technip, Paris, (1971).
- [26]. Prausnitz, J. M., T. F. Anderson, E. A. Grens, C. A. Eckert, R. Hsieh, et J. P. O'Connell, Computer Calculation for Multicomponent Vapor-liquid and Liquid-liquid Equilibria, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1980).
- [27]. Boufadène, K. et L. Bouguerra, Projet de Fin d'Etudes, Dept. Génie Chimique, 1996.
- [28]. Smith, J. M., H. C. Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Mc Graw Hill. (1987).
- [29]. Rachford, H. H., Jr., et J.D. Rice, J. Petro Technol. 4, 10, Sec. 1, 19; Sec. 2, 3 (1952).
- [30]. Gourdin, A., M. Boumahrat, Méthodes Numériques Appliquées, 2^{ème} édition, O.P.U. Alger 1991.
- [31]. Perry, M. S., et J. C. Chilton, Chemical Engineering Handbook, Mc Graw Hill, N-Y, 1990.
- [32]. Gambill, W., Chem. Eng., June 15, 1959, PP 157-183.
- [33]. Lydersen, A. L., Estimation of Critical Properties of Organic Compounds, Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. Rep. 3, Madison, Wis., April 1955.
- [34]. Joback, K. G., Thèse de Master of Science, M.I.T., Cambridge, Massachusetts, 1984.
- [35]. Fedors, R. F., 1974, A method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids, Polym. Engt. Sci., 14: 142-145.

- [36]. Constantinou, L., et R. Gani, 1994, A New Group Contribution Method for the Estimation of Pure Compounds, *AICHE J.*, 40 (10): 1697-1710.
- [37]. Lee, B. I., et M. G. Kesler, *Hydrocarbon Process*, 55, 3, (1976).
- [38]. Abdoul, W., E. Rauzy, et A. Péneloux, *Fluid Phase Equilibria*, 47, 115.
- [39]. Coppella, S. J., et P. Barton, *Supercritical Fluids*, 1987, edited by T. G. Squires, M. E. Paulaitis, A.C.S Symposium Series 329, p.202.
- [40]. Brandani, V., V. Muccinate, *Fluid Phase Equilibria*, 59, 135, 1990.
- [41]. Temelli, F., S. C. Chen, R. J. Braddock, *Ind. Eng. Chem. Res*, 29, 618, 1990.
- [42]. Gomes de Azevedo, E., H. A. Matos, M. Nunes da Ponte, P. C. Simoes, Phase Equilibria of System containing Limonene, Cineole and Supercritical Carbon dioxide. *Proc. Int. Symp. on Supercritical Fluids, Nice, Octobre 17-19. Société Française de Chimie*, 1: 135-142.
- [43]. Stahl, E. et D. Gerard, Solubility Behavior and Fractionation of Essential Oils in Dense Carbon Dioxide. *Perf. Flavor.*, 10: 29-37.

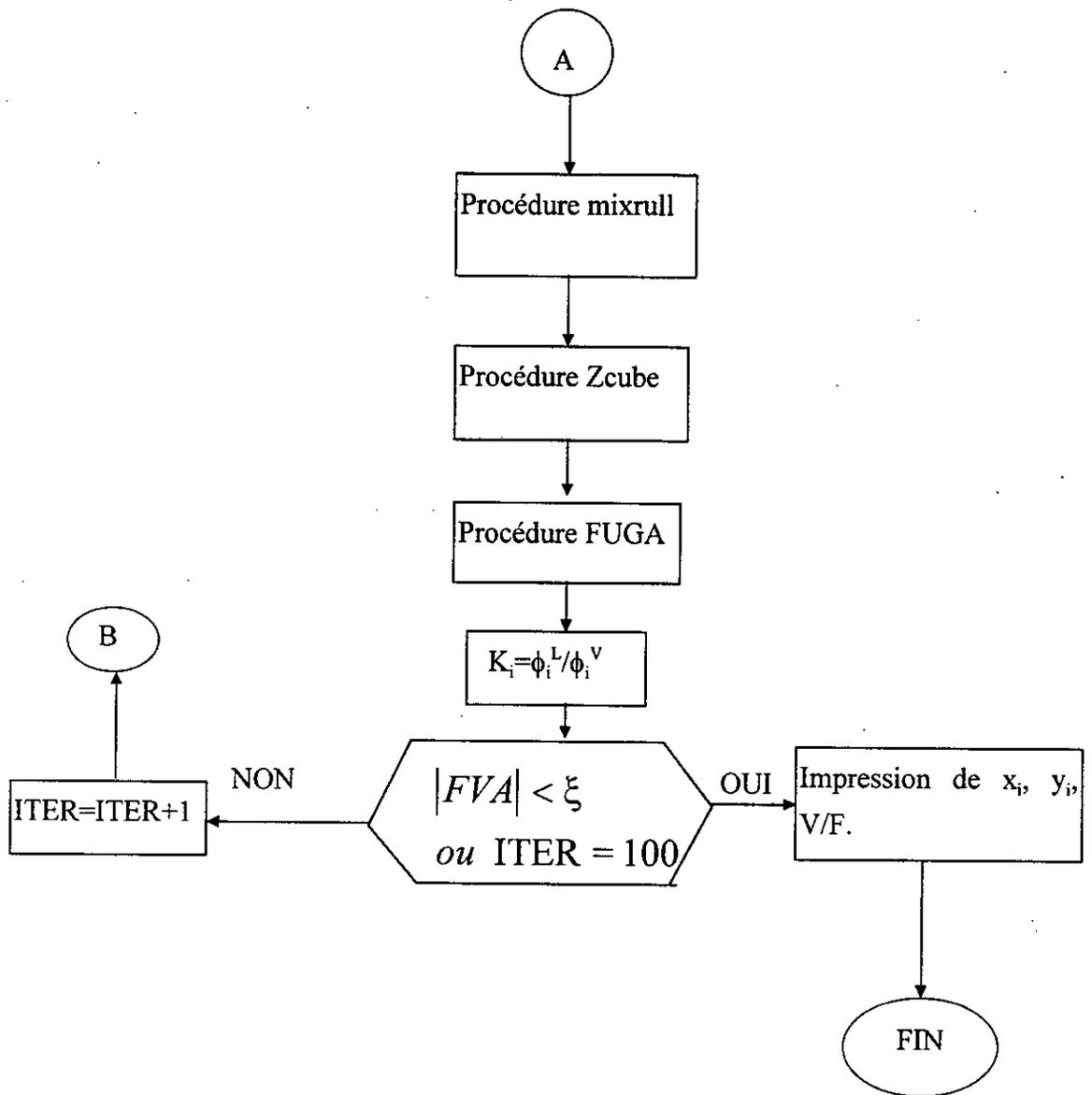
ANNEXES

ANNEXE A:

Organigramme ELV

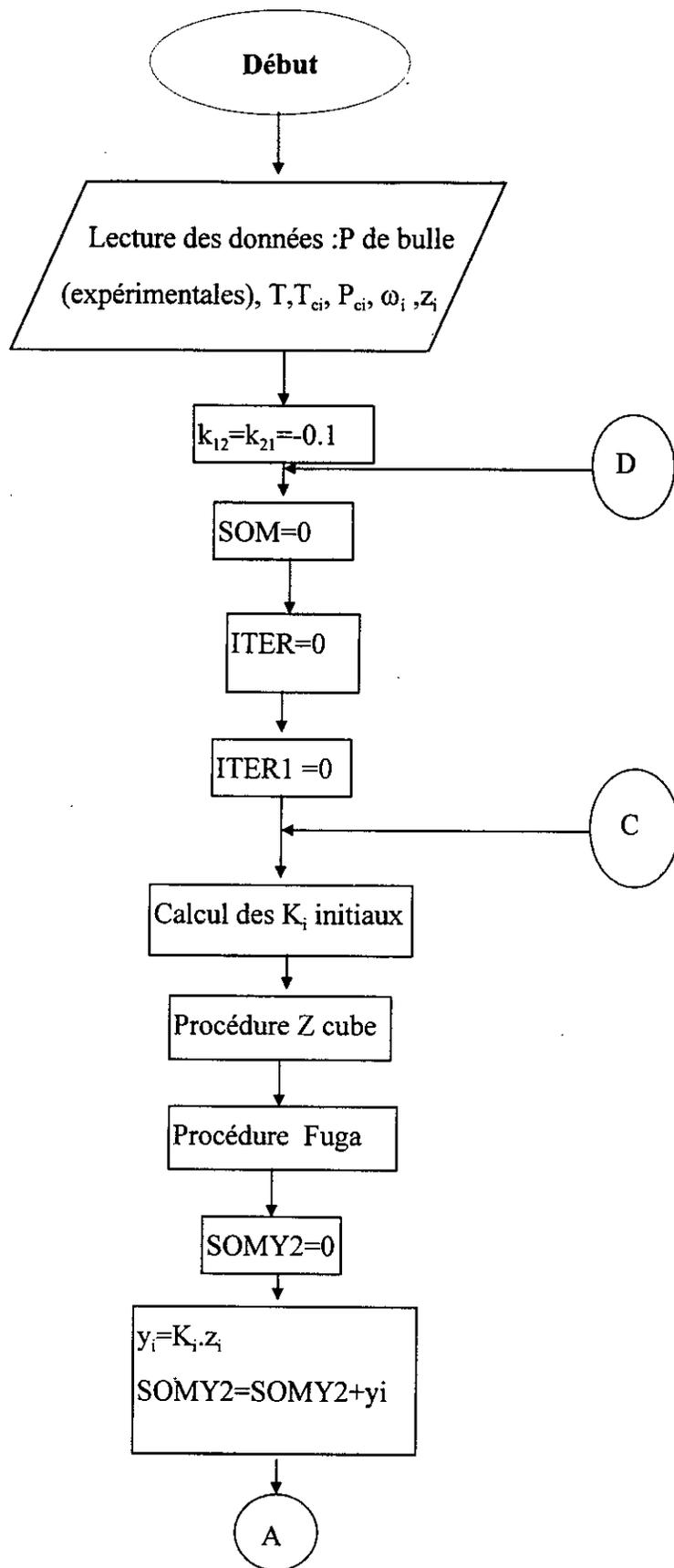


SUITE

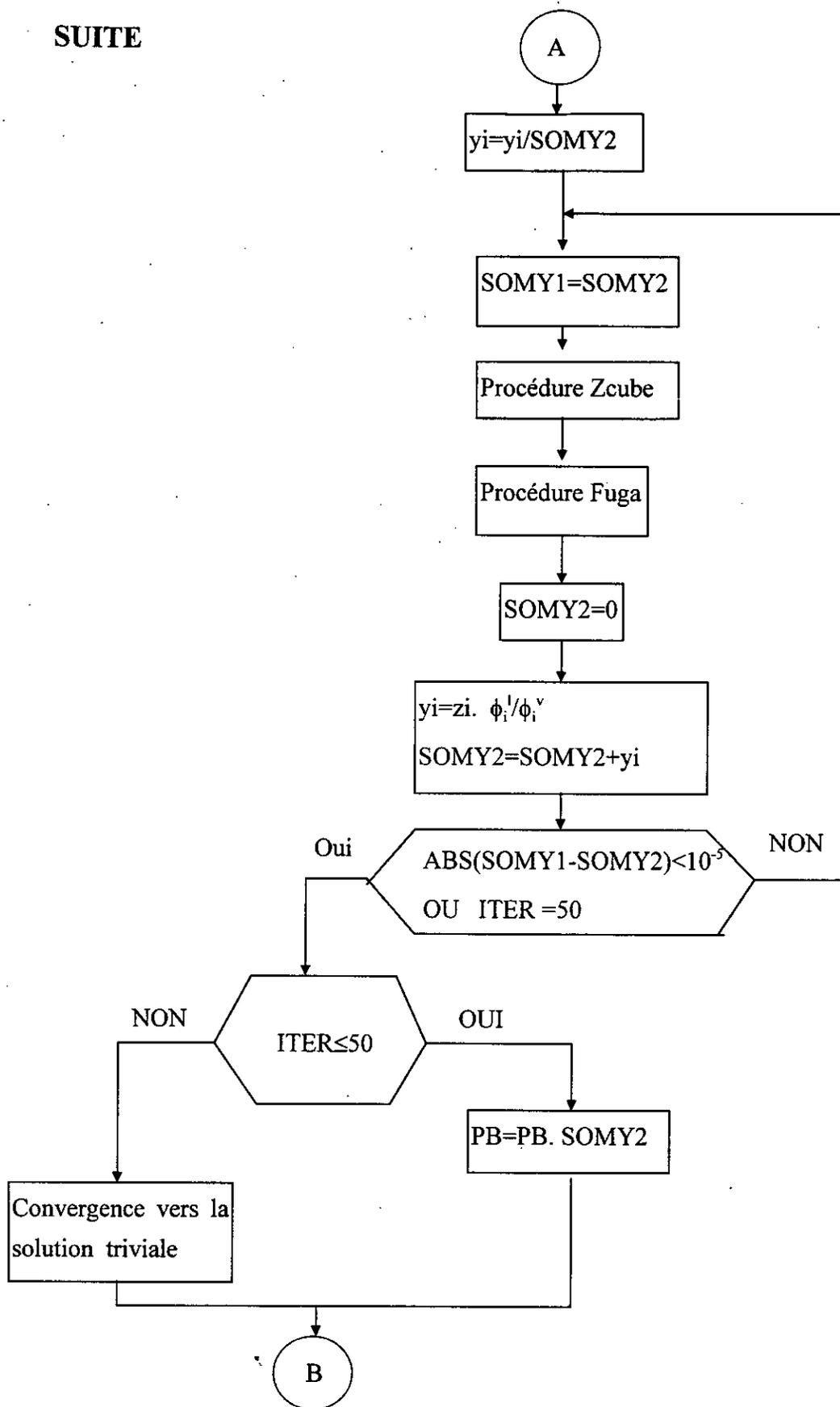


ANNEXE B

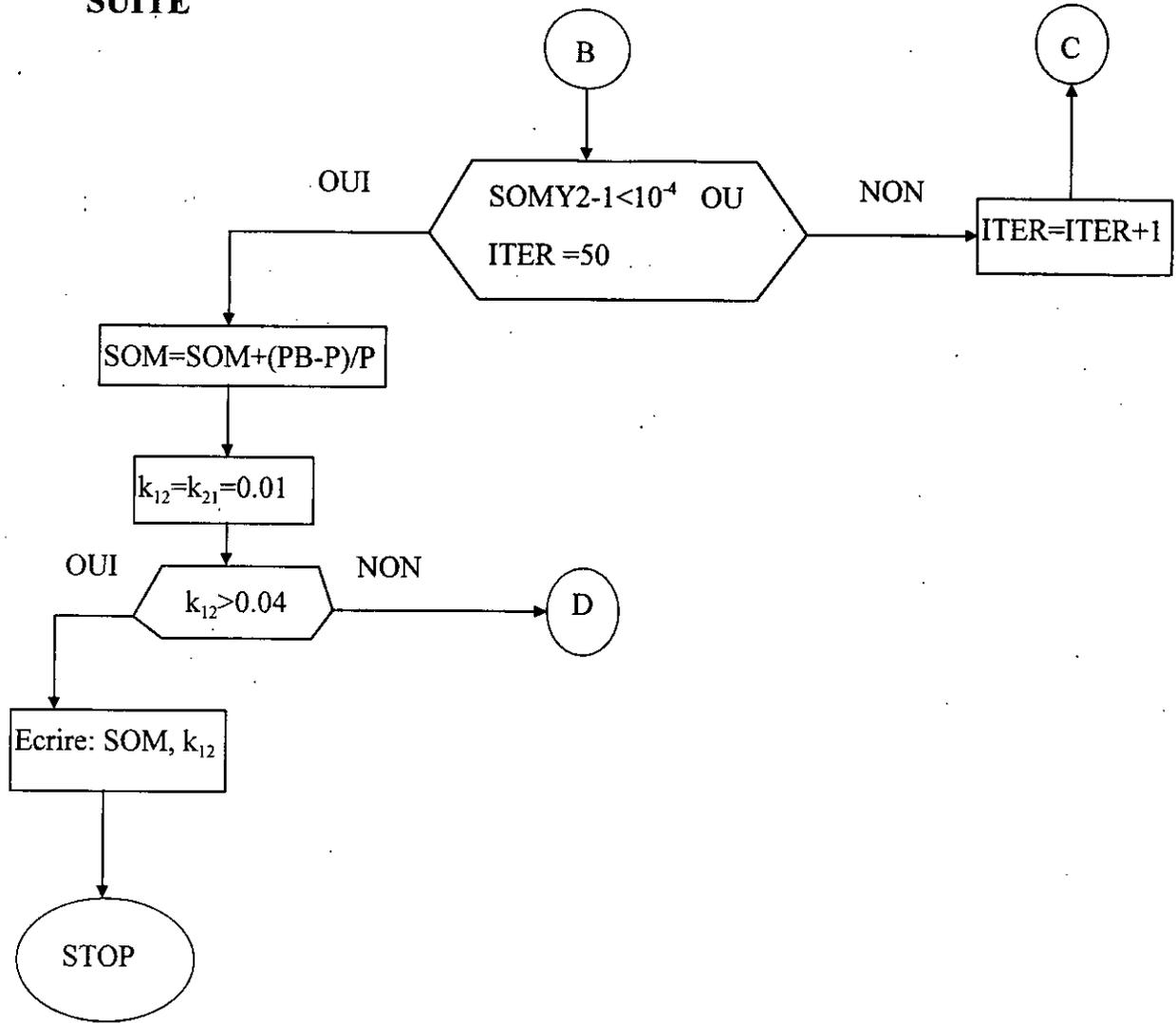
ORGANNIGRAMME k_{ij}



SUITE



SUITE



Annexe C

Résultats du Calcul des équilibres liquide-vapeur

La présentation des résultats est la suivante:

Première colonne: valeurs des pressions

Par la suite, nous donnons pour chaque constituants les Fractions molaires liquide et vapeur expérimentales et calculés par l'E.E de PR et de SRK.

Enfin nous donnons le nombre d'itérations (ITER) et la valeur du taux de vaporisation (V/F).

P(atm)	x(CO ₂) calc.	x(Limonéne)calc	y(CO ₂) calc.	y(CO ₂)exp	y(Limonéne)calc	ITER	V/F
30	0.3777903276	0.6222096723	0.99957064156	0.99978	0.0004293584	11	0.67903351
40	0.49210156705	0.507898432	0.99952434	0.99971	0.00047565972	11	0.6067887
50	0.605953961	0.394046038	0.999407967	0.99961	0.0005920326	17	0.49318607
60	0.7287537217	0.2712462782	0.9991631851	0.99939	0.00083681485	24	0.26347553
70	0.90456044378	0.0954395562	0.9985581337	0.99917	0.0014418662	50	0.1112372
72.5	0.954258999	0.04574100073	0.9983041219	0.99803	0.00169587804	50	0.035022946
75	0.9828175437	0.01718245624	0.9980231207	0.968705	0.0019768792	45	0.005446524

Tableau 1: Compositions liquide et vapeur expérimentales et calculées (SRK) pour le système binaire CO₂-Limonéne à T=308.2 K.

P(atm)	x(CO ₂) calc.	x(Limonéne)calc	y(CO ₂) calc.	y(CO ₂)exp	y(Limonéne)calc	ITER	V/F
30	0.36909452902	0.6309054709	0.9994918971	0.99978	0.00050810287	11	0.68354579
40	0.48108353257	0.518916467426	0.999429723	0.99971	0.0005702769	11	0.61525766
50	0.59305712136	0.4069428786	0.9992817548	0.99961	0.000718245145	18	0.50942966
60	0.7150871199	0.28491288005	0.998973772	0.99939	0.00102622774	24	0.29910839
70	0.9056430745	0.09435692528	0.9982129616	0.99917	0.0017870379	50	0.114122505
72.5	0.9576746149	0.042325385	0.99792057	0.99803	0.0020794262	50	0.039177751
75	0.9837920987	0.01620790123	0.99762992	0.968705	0.00237007988	43	0.060552956

Tableau 2: Compositions liquide et vapeur expérimentales et calculées (PR) pour le système binaire CO₂-Limonéne à T=308.2 K.

P(atm)	x(CO ₂)exp	x(CO ₂)calc	x(Limonéne)calc	y(CO ₂) exp	y(CO ₂)calc	y(Limonéne)calc	ITER	V/F
71.964	0.78571	0.81585469	0.1841453136	0.99904	0.998281459	0.0017185412	37	0.46125528
75.714	0.852381	0.88116981	0.1188301953	0.99809	0.997744534	0.0022554653	50	0.161528963
77.857		0.92565854	0.0743414626	0.99666	0.997262081	0.0027379184	50	0.03583417
80	0.921428	0.96246868	0.037531321		0.99650923	0.0034907647	50	0.01835125
80.3	0.942857	0.96646489	0.0335351085		0.996359923	0.0036400757	50	0.00222327
80.9	0.954762	0.97372153	0.0262784667	0.99619	0.99599429	0.0040057054	50	0.003309941
82.14	0.978571	0.98646536	0.0135340689	0.995238	0.994401018	0.0055983569	50	0.001089579

Tableau 3: Compositions liquide et vapeur expérimentales et calculées (SRK) pour le système binaire CO₂-Limonéne à T=313 K.

P(atm)	x(CO ₂)exp	x(CO ₂)calc	x(Limonéne)calc	y(CO ₂) exp	y(CO ₂)calc	y(Limonéne)calc	ITER	V/F
71.964	0.78571	0.80326048	0.1967395176	0.99904	0.99789754	0.0021024594	46	0.49702517
75.714	0.852381	0.87549957	0.1245004279	0.99809	0.99722997	0.0027700219	50	0.201267939
77.857		0.92802486	0.0719751379	0.99666	0.996636265	0.0033637324	50	0.040845777
80	0.921428	0.96532778	0.0346722188		0.995734116	0.0042658822	50	0.021484923
80.3	0.942857	0.96905445	0.030945548		0.995554043	0.0044459553	50	0.002605868
80.9	0.954762	0.97577739	0.0242226015	0.99619	0.995104704	0.0048952924	50	0.003920742
82.14	0.978571	0.98774979	0.0122440713	0.995238	0.992851366	0.0071421431	50	0.001720054

Tableau 4: Compositions liquide et vapeur expérimentales et calculées (PR) pour le système binaire CO₂-Limonéne à T=313 K.

P(atm)	x(CO ₂)exp	x(CO ₂)calc	x(Limonéne)calc	y(CO ₂) exp	y(CO ₂)calc	y(Limonéne)calc	ITER	V/F
84	0.861	0.89078405	0.1092159535	0.9993	0.995836221	0.004163778	50	0.86418055
86	0.913	0.92912691	0.0708730608	0.998	0.994648112	0.0053518358	50	0.197076503
87	0.931	0.94777863	0.0522211182	0.9986	0.99368625	0.0063134174	50	0.032190434
88	0.946	0.96412192	0.0358760446	0.9968	0.99207763	0.007919978	50	0.058707815
89		0.97667546	0.0232720433		0.987361822	0.012582509	50	0.016532802

Tableau 5: Compositions liquide et vapeur expérimentales et calculées (SRK) pour le système binaire CO₂-Limonéne à T=318.2 K.

P(atm)	x(CO ₂)exp	x(CO ₂)calc	x(Limonéne)calc	y(CO ₂) exp	y(CO ₂)calc	y(Limonéne)calc	ITER	V/F
84	0.861	0.88374909	0.11625091	0.9993	0.99493465	0.005065338	50	0.75323703
86	0.913	0.92975756	0.070242127	0.998	0.99344227	0.00655725	50	0.203749929
87	0.931	0.95050963	0.0494888835	0.9986	0.992200034	0.00779807	50	0.361017486
88	0.946	0.96684893	0.0331423343	0.9968	0.98991224	0.01007781	50	0.723438577
89		0.97480825	0.0247293117		0.978197101	0.02133149	50	0.515833211

Tableau 6: Compositions liquide et vapeur expérimentales et calculées (PR) pour le système binaire CO₂-Limonéne à T=318.2 K.

P(atm)	x(CO2) calc	x(Limonene)calc	y(CO2)calc	y(Limonéne)calc	ITER	V/F
30	0.31281468506	0.68718531493	0.999116643	0.000883356	10	0.709870209
40	0.4053576847	0.5946423135	0.999073699	0.0009263009	12	0.664698787
50	0.49370196073	0.50629803927	0.99893299	0.001067006	14	0.6062534157
60	0.579263493	0.4207365069	0.99866668	0.00133331	16	0.5263109842
70	0.66425931606	0.3357406839	0.998179034	0.001820965	20	0.4065069428
80	0.7532599834	0.24674001657	0.99718048	0.00281951	32	0.1916198736
90	0.86203510567	0.1379648943	0.9942775	0.00572243	50	0.0469101253
100	0.95827637267	0.04009573391	0.95864064	0.03972771	50	0.0434503675

Tableau 7: Compositions liquide et vapeur calculées (SRK) pour le système binaire CO₂-Limonéne à T=323.2 K.

P(atm)	x(CO2) calc	x(Limonéne)calc	y(CO2)calc	y(Limonéne)calc	ITER	V/F
30	0.30548469222	0.69451530777	0.99898074	0.0010192505	11	0.7130758749
40	0.39592742838	0.60407257161	0.99891842	0.00108157	12	0.6701137754
50	0.4823622687	0.5176377312	0.99874116	0.001258839	14	0.61512532
60	0.5662237806	0.4337762193	0.99841379	0.001586204	14	0.540910736
70	0.64977821	0.3502217897	0.99782155	0.00217844	18	0.4316180487
80	0.73781320889	0.26218679111	0.99662128	0.00337871	32	0.240281493
90	0.84857151422	0.15142848576	0.99314176	0.00685823	50	0.0335971719
100	0.947212163511	0.0517295354	0.9478182	0.05111913	50	0.0242906853

Tableau 8: Compositions liquide et vapeur calculées (PR) pour le système binaire CO₂-Limonéne à T=323.2 K.

P(atm)	x(CO ₂) calc	x(Cineole) calc	y(CO ₂)calc	y(Cineole)calc	ITER	V/F
30	0.3885254235	0.6114745764	0.999505548	0.000494451	11	0.673466
40	0.5056661057	0.4943338942	0.99945789	0.0005421002	12	0.5960688
50	0.62218342877	0.37781657122	0.999334187	0.0006658127	15	0.47147345
60	0.7476442371	0.2523557628	0.999076926	0.000923073	25	0.20822973
70	0.916042437	0.08395747601	0.998478032	0.0015219676	50	0.14076764
72.5	0.957210264	0.04278973504	0.99824281	0.001757188	50	0.0383135534
75	0.983218649	0.0167813501	0.9979802	0.002019799	47	0.05637527

Tableau 9: Compositions liquide et vapeur calculées (SRK) pour le système binaire CO₂-Cineole à T=308.2 K.

P(atm)	x(CO ₂) calc	x(Cineole) calc	y(CO ₂)calc	y(Cineole)calc	ITER	V/F
30	0.379922456	0.6200775436	0.99941559	0.000584406	11	0.6780987
40	0.49495018101	0.5050498189	0.999350674	0.0006493255	12	0.604777003
50	0.61001805146	0.3899819485	0.999192591	0.0008074089	17	0.488166437
60	0.7358227725	0.264177227	0.99886754	0.001132457	27	0.243978343
70	0.918519809	0.0814797472	0.9981180107	0.0018819892	50	0.148897597
72.5	0.96014409	0.039855902	0.997851875	0.002148124	50	0.042469777
75	0.9841141569	0.015885843	0.99758285	0.002417149	41	0.0624516079

Tableau 10: Compositions liquide et vapeur calculées (PR) pour le système binaire CO₂-Cineole à T=308.2 K.

P(atm)	x(CO ₂)exp	x(CO ₂)calc	x(Cineole)calc	y(CO ₂)exp	y(CO ₂)calc	y(Cineole)calc	ITER	V/F
70	0.77857	0.8071418202	0.192858174	0.99952	0.99834274	0.001657257	38	0.48565757
74.28	0.8214	0.872505469	0.127494530	0.99905	0.997845403	0.0021545968	50	0.21935970
78.21	0.871428	0.9403450467	0.059654953	0.99523	0.997035999	0.0029640008	50	0.7116664
80	0.91666	0.965162096	0.034837904	0.988095	0.996390609	0.0036093908	50	0.20866218
80.35	0.93095	0.9692339067	0.030766093		0.996214408	0.0037855913	50	0.25660718
81.071	0.96428	0.976921143	0.023078855	0.98095	0.995741346	0.0042586531	50	0.04087158
82		0.985840692	0.014159142		0.994542891	0.0054569265	50	0.09864253

Tableau 11: Compositions liquide et vapeur expérimentales et calculés (SRK) pour le système binaire CO₂-Cineole à T=313 K.

P(atm)	x(CO ₂)exp	x(CO ₂)calc	x(Cineole)calc	y(CO ₂)exp	y(CO ₂)calc	y(Cineole)calc	ITER	V/F
70	0.778570	0.796462165	0.203537805	0.999520	0.997973174	0.0016572570	33	0.51380726
74.28	0.821400	0.867525436	0.132474563	0.999050	0.997355263	0.0021545968	50	0.25013176
78.21	0.871428	0.943338409	0.056661590	0.995230	0.996368419	0.0029640008	50	0.08172431
80	0.916660	0.967596605	0.032403394	0.988095	0.995597825	0.0036093908	50	0.02414059
80.35	0.930950	0.971422628	0.030766093		0.995384531	0.0037855913	50	0.02980674
81.071	0.964280	0.97862428	0.023078855	0.980950	0.994794870	0.0042586531	50	0.00486217
82		0.987168719	0.014159142		0.993074720	0.0054569265	50	0.00147593

Tableau 12: Compositions liquide et vapeur expérimentales et calculées (PR) pour le système binaire CO₂-Cineole à T=313 K.

P(atm)	x(CO2) calc.	x(Cineole) calc.	y(CO2)calc.	y(Cineole) calc	ITER	V/F
84	0.9077318623	0.092268137	0.995580401	0.004419598	50	0.088013556
86	0.940041463684	0.05995853519	0.9943598005	0.00564019685	50	0.073716291
87	0.9551485735	0.0448514116	0.993357086	0.0066428878	50	0.0144335826
88	0.96886816921	0.0311314829	0.9916090036	0.0083905336	50	0.0030283923
89	0.978109886	0.021798587	0.982041236	0.0178626313	50	0.0019868464

Tableau 13: Compositions liquide et vapeur calculées (SRK) pour le système binaire CO₂-Cineole à T=318.2 K.

P(atm)	x(CO2) calc.	x(Cineole) calc.	y(CO2)calc.	y(Cineole) calc	ITER	V/F
84	0.90598700672	0.0940129932	0.99461079	0.0053892062	50	0.067555302
86	0.9425523524	0.0574476379	0.993083143	0.006916835	50	0.084210738
87	0.95832527725	0.0416746369	0.99178084	0.0082190217	50	0.017433654
88	0.97171330595	0.02828507005	0.9891105003	0.0108874817	50	0.0412211902
89	0.97354621322	0.0260996584	0.9743597212	0.02528223332	50	0.09040625299

Tableau 14: Compositions liquide et vapeur calculées (PR) pour le système binaire CO₂-Cineole à T=318.2 K.

P(atm)	x(CO ₂) calc.	x(Citral) calc.	y(CO ₂)calc.	y(Citral) calc	ITER	V/F
30	0.3576707533	0.6423292466	0.9999589112	0.0000410887	10	0.6886772
40	0.4618631265	0.5381368734	0.999946935	0.00005306421	13	0.6284093
50	0.56186361	0.438136384	0.999921094	0.00007890529	15	0.543619036
60	0.6617933334	0.3382066665	0.99986091	0.00013908237	22	0.408813719
70	0.77493969	0.2250603009	0.9996618261	0.0003381738	38	0.1115168376
72.5	0.812959555	0.187040444	0.999522865	0.0004771345	50	0.06946465
75	0.88224455	0.1177552084	0.999215973	0.000783442	50	0.007031166
77	0.929829676	0.0701461906	0.955309064	0.0446620	50	0.005095478

Tableau 15: Compositions liquide et vapeur calculées (SRK) pour le système binaire CO₂-Citral à T=308.2 K.

P(atm)	x(CO ₂) calc.	x(Citral) calc.	y(CO ₂)calc.	y(Citral) calc	ITER	V/F
30	0.34793449	0.652065505	0.999948193	0.0000518061	10	0.6933374
40	0.449117114	0.55088288	0.9999322237	0.0000677762	12	0.6370248
50	0.546073229	0.45392677	0.999898227	0.00010177255	16	0.559525745
60	0.6425218665	0.357478133	0.999819772	0.00018022708	22	0.44074742
70	0.749426167	0.25057383	0.9995640946	0.0004359053	39	0.20218378
72.5	0.783219315	0.21678068	0.99938709235	0.0006129076	50	0.077628056
75	0.8313791536	0.168620846	0.998990379	0.0010096199	50	0.0187213914
77	0.841050728	0.158949242	0.9636759572	0.036323928	50	0.003632392

Tableau 16: Compositions liquide et vapeur calculées (PR) pour le système binaire CO₂-Citral à T=308.2 K.

P(atm)	x(CO ₂) calc.	x(Citral) calc.	y(CO ₂)calc.	y(Citral) calc	ITER	V/F
30	0.3278013260	0.672198673	0.99993793018	0.0000620698	10	0.7025337866
40	0.4225341940	0.577465800	0.99992320048	0.0000767995	11	0.65374609
50	0.5119543207	0.488045679	0.99989280851	0.0001071914	13	0.59033195
60	0.5976856700	0.402314320	0.99983059120	0.0001694087	17	0.5030881059
70	0.6823695925	0.317630407	0.99968253980	0.0003174601	23	0.3707078
80	0.7723274700	0.227672520	0.99915956540	0.000840434	38	0.121995637
88	0.8611276042	0.138872390	0.98314780010	0.01685219	50	0.0500963006
90	0.8740595900	0.125940403	0.97038513132	0.029614854	50	0.07688468

Tableau 17: Compositions liquide et vapeur calculées (SRK) pour le système binaire CO₂-Citral à T=315 K.

P(atm)	x(CO ₂) calc.	x(Citral) calc.	y(CO ₂) calc.	y(Citral) calc.	ITER	V/F
30	0.3188897265	0.6811102734	0.99992293939	0.000077060607	10	0.706441718
40	0.410871765	0.5891282349	0.99990344602	0.00009655397	11	0.660623609
50	0.497578095	0.5024219048	0.9998639428	0.0001360571	14	0.602091231
60	0.58048493	0.419515069	0.9997839033	0.0002160966	18	0.52352875
70	0.661818988	0.3381810116	0.9995963234	0.000403676	24	0.409089057
80	0.746076368	0.25392363	0.99895435349	0.00104564	39	0.213239721
88	0.816594812	0.183405187	0.985665065	0.0143349339	50	0.098153351
90	0.82538896	0.174611032	0.97689442805	0.02310557	50	0.01675779

Tableau 18: Compositions liquide et vapeur calculées (PR) pour le système binaire CO₂-Citral à T=315 K.

P(atm)	x(CO ₂) calc.	x(Citral) calc.	y(CO ₂) calc.	y(Citral) calc.	ITER	V/F
30	0.2976715059	0.702328494	0.9999005239	0.000099476013	10	0.71533428
40	0.38348032148	0.6165196785	0.999882337	0.00011766259	11	0.67572731
50	0.46382791219	0.536172087	0.999845586	0.0001544137	12	0.62716605
60	0.539511133024	0.4604888669	0.9997777417	0.00022258206	14	0.56595252
70	0.61142958425	0.3885704157	0.99964399	0.0003560064	17	0.4857378
80	0.68068892609	0.319311073909	0.999345375	0.000654624	23	0.3744191
90	0.7487269722	0.2512730277	0.998479316	0.0015206837	32	0.20529548
100	0.816168464082	0.1838315359	0.9939133139	0.006086686	50	0.09096445
110	0.87541476305	0.12458519907	0.9673078113	0.032692104	50	0.0820679
115	0.9482856866	0.0515876545	0.95480546	0.0450623064	50	0.02274397

Tableau 19: Compositions liquide et vapeur calculées (SRK) pour le système binaire CO₂-Citral à T=323.2 K.

P(atm)	x(CO ₂) calc.	x(Citral) calc.	y(CO ₂) calc.	y(Citral) calc.	ITER	V/F
30	0.28956641424	0.71043358575	0.999878591	0.0001214084	10	0.718604582
40	0.372871976792	0.627128023207	0.9998546103	0.0001453896	11	0.68124378
50	0.45078389203	0.54921610796	0.99980735	0.0001926467	12	0.63606773
60	0.52404135620	0.475958643	0.9997206908	0.0002793091	14	0.580135868
70	0.59342529612	0.406574703879	0.9995532602	0.000446739	17	0.508644373
80	0.65977263232	0.34022736767	0.999186534	0.000813465	24	0.41314562
90	0.72378178906	0.27621821093	0.998165309	0.00183469	33	0.2777798
100	0.783583178701	0.21641682129	0.9933426031	0.006657396	48	0.0782649
110	0.827905045071	0.1720949531	0.973730071	0.02626991	50	0.01913597
115	0.888505743348	0.111472978131	0.959181227	0.0407805	50	0.012522835

Tableau 20: Compositions liquide et vapeur calculées (PR) pour le système binaire CO₂-Citral à T=323.2 K.