



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. EMANUEL GRANERO FERNANDEZ

le vendredi 19 octobre 2018

Titre :

Fluides supercritiques et solvants biosourcés: propriétés physicochimiques
des systèmes expansés par du CO₂

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. JEAN STEPHANE CONDORET

MME YAOCIHUATL MEDINA GONZALEZ

Rapporteurs :

M. BERNARD ROUSSEAU, CNRS PARIS

M. THIERRY TASSAING, CNRS

Membre(s) du jury :

M. FRANCOIS JEROME, CNRS, Président

M. JEAN STEPHANE CONDORET, INP TOULOUSE, Membre

Mme YAOCIHUATL MEDINA GONZALEZ, CNRS TOULOUSE, Membre

M. VINCENT GERBAUD, CNRS TOULOUSE, Membre

Remerciements

Trois années se sont écoulées depuis le début de l'un des plus importants défis de ma vie. Maintenant, avec la tranquillité d'esprit d'une soutenance passée, je trouve nécessaire d'écrire quelques lignes pour tous ces gens sans qui, sans aucun doute, je n'aurais pu mener à bien ce projet.

Tout d'abord, je remercie de tout cœur mes directeurs de thèse, Jean-Stéphane Condoret et Yaocihuatl Medina Gonzalez. Prof., les discussions que nous avons eues ont toujours été les plus profitables, et beaucoup de ce précieux recul scientifique que j'ai pu acquérir découle précisément de ces échanges d'idées, brefs mais intenses. Yao, j'oublierai peut-être beaucoup de choses, mais la confiance accordée depuis le début et le temps énorme que vous avez consacré à m'aider à surmonter les nombreux obstacles que j'ai rencontré et à améliorer mes performances, tout cela ne sera jamais oublié.

Mes remerciements vont également à Vincent Gerbaud, qui s'est toujours efforcé de guider mes pas dans le monde de la modélisation et des simulations moléculaires. Vincent, merci d'avoir accompagné d'empathie et de patience, la rigueur scientifique que vous avez toujours apportée à toutes les réponses de mes nombreuses questions.

Un grand merci à Bernard Rousseau, directeur de recherche au LCP à l'Université de Paris Sud, et à Thierry Tassaing, directeur de recherche à l'ISM à l'Université de Bordeaux, pour avoir accepté de rapporter sur ce travail de thèse ; j'ai énormément apprécié votre intérêt et vos commentaires lors de la soutenance. De même je remercie François Jerome, directeur de recherche au LCMMP à l'Université de Poitiers, de m'avoir fait l'honneur de participer à ma soutenance et de présider ce jury.

Je remercie aussi tout particulièrement à Guillaume Galliero et Fouad Oublesir de l'Université de Pau pour leur aide généreuse au début de ma thèse. De même, j'apprécie l'aide précieuse d'Iréa Touche du LGC lors de la mise en place des logiciels et de Corinne Dufaure pour les calculs de DFT qui ont été essentiels pour le développement de ma thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement tout le personnel du LGC, toujours à l'écoute, toujours prêt à aider, à résoudre des problèmes ou tout simplement à offrir un mot

d'encouragement, et en particulier ces personnels qui nous aident au quotidien : Dany, Christine, Claudine, Maria, Jean-Luc, Patricia. Et même si cela ne lui plaît pas, je dois remercier Alain Philip pour d'innombrables raisons. Alain, tu es l'une des personnes avec le meilleur cœur que je n'ai jamais rencontré.

Je leur souhaite à tous le meilleur du meilleur.

Mes remerciements aux chercheurs du laboratoire et en particulier à ceux du département STPI, Séverine, Joëlle, Karine... à toute l'équipe technique, Alec, Jean-Louis, Franck, Bernard, Bruno, Lahcen... Mes remerciements iront aussi au Service Analyses et Procédés. Merci à Christine Rey, Marie-Line De Solan, Marie-Line Pern et Gwénaëlle Guittier pour votre disponibilité, vos conseils et votre écoute.

Mes pensées vont également à tous les doctorants et post-doctorants du LGC, ceux qui m'ont précédé et ceux qui y travaillent encore : Pierre, Quentin, Alex, Léo, Benoit, Marco, Lauren, Jesus V., Claire M., Hélène, Astrid, Jesus O., Claire S., Silvia, Paul, William, Francisco, Leticia, Freddy, les Carlos, Santiago, Eduardo, Florent, Sid, Garima, Robbie, Hanbin, Vincent, Flavie... et ceux que j'oublie sûrement... j'ai votre souvenir à tous au fond de moi. Charlotte, c'est grâce à toi aussi.

A mes amis de toute la vie : Nahuel, Tato, Valentín, Fabián, Eber, Natalia, et à ceux que la vie me présente jour après jour, Sarah, Lucho, Marcos, Joaco, Emi, Juan, Walter, Rodri, Freyman, Ingrid.

Enfin, mes plus grands remerciements seront toujours à ma famille et à mon amie, qui n'ont cessé de me soutenir et pour qui je veux devenir meilleur jour après jour. Je suis fier de vous et j'espère toujours vous faire honneur.

Abstract

Over the last two decades, environmental goals (COP21) aiming to reduce Greenhouse Gas emissions and industry impact on nature, face the challenge of the increasing demand for energy and products. Chemical processes are in the center of the scene because of the use of solvents. Solvent engineering is the strategy to find alternative benign media for different applications, or even to adapt solvent properties to respond each stage of a process, and represents an interesting alternative to propose innovative solutions to industrial problems.

With this perspective, Gas-expanded Liquids (GXLs), which are liquids whose volume is expanded by a pressurized dissolved gas, represent a very promising tool yet to be implemented in the industry. CO₂ can be used as the expansion agent to obtain CO₂-expanded Liquids (CXLs), combining both the CO₂ and the solvent's advantages. The expanded phase can contain high concentrations of CO₂ (up to 80%, depending on the solvent), which can lead not only to an effective reduction of the need for an organic solvent, but also to changes in the physicochemical and transport properties of the new expanded phase, that can now be tuned by pressure and temperature in a reversible fashion, and improve product separation.

In this study, different bio-sourced solvents have been used to obtain CO₂-expanded systems, such as alkyl acetates, organic carbonates, methoxybenzenes, etc. Knowledge of phase equilibria, solvation and transport properties are fundamental to design processes that exploit the peculiar behavior of these two-phase systems. Two main approaches have been used to characterize these systems.

At first, physical determinations were carried out in a high pressure, variable volume view cell, to measure polarity through Kamlet-Taft (KT) π^* parameter (dipolarity/polarizability) in the selected CO₂-expanded solvents under pressures up to 30 MPa. The technique used was UV-Vis spectroscopy following the hypsochromic shift of Nile Red, a solvatochromic probe that has already been used to obtain KT parameters in neat solvents. Also, Vapour-Liquid Equilibria (VLE) measurements were performed to obtain

the expanded phase composition at different pressures and temperatures as an attempt to understand CO₂ solvation in organic solvents and to provide missing information in literature.

In second place, in a more theoretical approach, VLE data was used to numerically calculate other properties such as density and viscosity. Both Equations of State (EoS) and Molecular Dynamics (MD) simulations were used, giving this last technique better results in a pure predictive mode like in the case of density determinations; in addition to the ability to trace molecular positions over time, which can be related to many properties, including the here studied viscosity. These calculations were carried out using an Extended AMBER potential, which led to fairly good results compared to specific-use potentials available in literature, with the advantage of the general-use possibility.

From all these determinations, different conclusions were drawn both agreeing with existing and providing new data to the literature surrounding this promising subject. For instance, the generally non-linear behavior of volumetric expansion, verified after density determinations on equilibrium MD simulations, that is key to evaluate solute-solvent interactions; as well as the KT π^* values obtained that confirm the large range of polarity covered by these systems.

Finally, some CO₂-expanded systems were used to produce TiO₂ nanoparticles for solar panels improving their specific surface and therefore their efficiency as semiconductors; and some others applied to an enzyme activation process leading to significant enhancement in conversion rate.

Résumé

Les objectifs environnementaux (COP21) visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre et l'impact de l'industrie sur la nature, font face au défi de la demande croissante d'énergie et de produits. Les procédés chimiques sont les premiers en cause lorsqu'ils mettent en œuvre des solvants. L'ingénierie des solvants est une solution innovante qui vise à trouver des milieux alternatifs bénins possédant les propriétés de solvant adaptés pour chaque étape du procédé.

Dans cette perspective, nous avons étudié les Liquides expansés par un gaz (LEGs), qui sont des liquides dont le volume augmente sous l'effet d'un gaz dissous sous pression. En particulier, le CO₂ peut être utilisé comme agent d'expansion pour obtenir des liquides expansés par du CO₂ (LECs), combinant les avantages du CO₂ et du solvant. La phase expansée peut contenir des concentrations élevées de CO₂, jusqu'à 80%, selon le solvant, ce qui conduit à une réduction du besoin du solvant organique, mais aussi à des changements des propriétés physicochimiques et de transport de la nouvelle phase expansée. On peut de plus moduler ces propriétés par la pression et la température, d'une manière réversible, et améliorer la séparation des produits.

Dans cette étude, différents solvants biosourcés ont été utilisés pour obtenir des systèmes expansés par du CO₂, tels que les acétates d'alkyle, les carbonates organiques, les méthoxybenzènes, etc. La connaissance des équilibres de phase, des propriétés de solvation et de transport est essentielle pour concevoir des processus qui exploitent le comportement particulier de ces systèmes biphasiques. Deux approches principales ont été utilisées pour caractériser ces systèmes.

Dans un premier temps, des mesures ont été effectuées dans une cellule à haute pression et à volume variable pour évaluer la polarité au travers du paramètre Kamlet-Taft (KT) π^* (dipolarité / polarisabilité) dans les solvants expansés par du CO₂ sous des pressions allant jusqu'à 30 MPa. La technique utilisée a été la spectroscopie UV-Vis suivant le déplacement hypsochromique du Rouge de Nile, une sonde solvatochromique déjà utilisée pour obtenir les paramètres KT dans des solvants purs. De plus, des mesures d'équilibre vapeur-liquide (ELV) ont été effectuées pour obtenir la composition de la phase expansée à

différentes pressions et températures afin de comprendre la solvation du CO₂ dans les solvants organiques et de fournir des informations manquantes dans la littérature.

En deuxième lieu, dans une approche plus théorique, les données ELV ont été utilisées pour calculer numériquement d'autres propriétés telles que la densité et la viscosité. Des équations d'état et des simulations par dynamique moléculaire (DM) ont été utilisées ; ces dernières donnant de meilleurs résultats dans un mode prédictif de la masse volumique et permettant de suivre les positions moléculaires au cours du temps, qui peut être liée à de nombreuses propriétés, y compris la viscosité étudiée ici. Ces calculs ont été effectués en utilisant un champ de force de type Amber adapté.

Les résultats obtenus dans l'ensemble complètent les données de la littérature existante et apportent de nouvelles informations sur les propriétés des LEGs. Par exemple, le comportement non linéaire de l'expansion volumétrique, vérifié après les déterminations de masse volumique sur les simulations DM à l'équilibre, est une clé dans la compréhension des interactions soluté-solvant ; ainsi que les valeurs $KT \pi^*$ obtenues qui confirment la large gamme de polarité couverte par ces systèmes.

Enfin, certains systèmes expansés par du CO₂ ont été utilisés pour produire des nanoparticules de TiO₂ pour panneaux solaires, améliorant leur surface spécifique et donc leur efficacité en tant que semi-conducteurs ; et d'autres ont été appliqués à un processus d'activation enzymatique entraînant une augmentation significative du taux de conversion.

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction Générale	1
Chapitre 2 : Etat de l'art sur l'Ingénierie des Solvants.....	5
2.1 Les solvants	5
2.1.1 Solvants Conventionnels	5
2.1.2 Classification des solvants classiques	5
2.1.3 Solvants non conventionnels (ou Alternatifs).....	14
2.1.4 Ingénierie des Solvants.....	20
2.2 Une autre alternative, le solvant modulable par un gaz : Les Liquides Expansés par un Gaz (LEGs).....	21
2.2.1 Définition des LEGs.....	21
2.2.2 Classification des LEGs.....	21
2.2.3 Propriétés des LEGs	22
2.3 Modélisation de la phase expansée	30
2.3.1 La Mécanique statistique	31
2.3.2 La Dynamique Moléculaire.....	33
2.3.3 Les Algorithmes d'Intégration	35
2.3.4 Les Champs de Force conventionnels.....	36
2.4 Conclusion	41
Chapitre 3 : Matériels et Méthodes.....	43
3.1 Expériences et mesures physiques.....	43
3.1.1 Dispositif expérimental	43
3.1.2 Détermination de l'équilibre liquide-vapeur	44
3.1.3 Détermination de la polarité	45
3.1.4 Matériels	47
3.2 Expériences et mesures numériques	53
3.2.1 LAMMPS	53

3.2.2	MAPS.....	53
3.2.3	EOS - CALMIP.....	54
3.2.4	Conditions d'expérimentation.....	56
3.2.5	Détermination de la viscosité par Dynamique Moléculaire.....	60
3.2.6	Modélisation par des équations d'état Soave-Redlich-Kwong.....	60
Chapitre 4 : Etude de la solubilité du CO₂ et des équilibres des phases.....		63
4.1	Introduction.....	63
4.1.1	Méthode Statique-Synthétique des équilibres de phase.....	64
4.1.2	Les équations d'état (EOS) et l'équilibre de phases.....	65
4.2	Détermination de l'équilibre de phase des systèmes expansés par du CO ₂	65
4.2.1	Famille des acétates d'alkyle expansés par du CO ₂	65
4.2.2	Famille des carbonates organiques expansés par du CO ₂	67
4.2.3	Famille des « autres » solvants organiques expansés par du CO ₂	69
4.3	Discussion.....	71
4.4	Conclusions.....	78
Chapitre 5 : Etude de la polarité.....		79
5.1	Introduction.....	79
5.1.1	Paramètres de Kamlet-Taft.....	79
5.1.2	Détermination solvatochromique et calcul du paramètre π^*	80
5.2	Thermochromisme.....	82
5.2.1	Déplacement thermochromique dans les solvants purs.....	83
5.2.2	Effet du thermochromisme dans la détermination de la polarité.....	86
5.3	Détermination du paramètre π^*	87
5.3.1	Groupe : Acétates d'alkyle.....	89
5.3.2	Groupe : Carbonates Organiques.....	91
5.3.3	Groupe : Autres solvants.....	93
5.3.4	Discussion.....	95

5.4	Conclusions	98
-----	-------------------	----

Chapitre 6 : Etude de la Masse Volumique des systèmes expansés

.....	99
-------	-----------

6.1	Introduction	99
-----	--------------------	----

6.2	Simulations en Dynamique Moléculaire (DM) des solvants expansés par du CO ₂	100
-----	--	-----

6.3	Détermination de la masse volumique des systèmes expansés par du CO ₂	102
-----	--	-----

6.3.1	Masse volumique des acétates d'alkyle expansés par du CO ₂	102
-------	---	-----

6.3.2	Masse volumique des carbonates organiques expansés par du CO ₂	104
-------	---	-----

6.3.3	Masse volumique des solvants biosourcés « autres » expansés par du CO ₂	106
-------	--	-----

6.4	Discussion	107
-----	------------------	-----

6.5	Conclusions	114
-----	-------------------	-----

Chapitre 7 : Etude de la Viscosité.....115

7.1	Introduction	115
-----	--------------------	-----

7.2	Viscosité et Dynamique Moléculaire.	115
-----	--	-----

7.3	Validation de la méthode.....	117
-----	-------------------------------	-----

7.3.1	Résultats de la validation	117
-------	----------------------------------	-----

7.4	Détermination de la viscosité des systèmes expansés par du CO ₂ . ..	119
-----	---	-----

7.4.1	Viscosité des acétates d'alkyle expansés par du CO ₂	119
-------	---	-----

7.4.2	Viscosité des carbonates organiques expansés par du CO ₂	120
-------	---	-----

7.4.3	Viscosité des solvants biosourcés « autres » expansés par du CO ₂	122
-------	--	-----

7.5	Discussion	125
-----	------------------	-----

7.6	Conclusions	128
-----	-------------------	-----

Chapitre 8 : Etude des cas129

Chapitre 9 : Conclusions et Perspectives	131
9.1 Expériences Physiques	132
9.1.1 Solubilité du CO ₂ dans les solvants biosourcés.	132
9.1.2 Polarité.....	133
9.2 Expériences numériques	134
9.2.1 Masse Volumique	134
9.2.2 Viscosité	135
9.3 Applications	135
9.4 Perspectives	136
Références	137
ANNEXES	155

Liste de Figures

Figure 2-1 : Profil- σ sigma de trois solvants typiques : un non-polaire (n-hexane), un accepteur de liaisons hydrogène (acétate d'éthyle), et un amphiprotique (méthanol).[25].	8
Figure 2-2 : Représentation des clusters dans l'espace tridimensionnel formé défini par les trois premier PC.[25].	11
Figure 2-3 : Potentiel- σ d'un mélange de propylène glycol et 1,4-dioxane (classé dans le Cluster VII)[25].	13
Figure 2-4 : Cations aprotiques communs (au-dessus) et quelques anions (en-dessous)	15
Figure 2-5 : Diagramme de phase type des DES.	16
Figure 2-6 : Structures Chimiques de quelques polymères liquides utilisés comme solvants (gauche à droite) : Polyéthylène Glycol, Polypropylène Glycol, Poly(dimethylsiloxane) (PDMS), poly(tetrahydrofurane) (PTHF) et une polyolefine.	16
Figure 2-7 : Recyclage du catalyseur de Pd avec du PEG comme solvant.....	17
Figure 2-8 : Diagramme pression-température faisant apparaître le domaine supercritique.	19
Figure 2-9 : Expansion des liquides, en fonction de la masse de CO ₂ solubilisée[1].	22
Figure 2-10 : Equilibre liquide-vapeur du méthanol + CO ₂ à 313,2 K [63].	23
Figure 2-11 : Variation de l'expansion volumique du système méthanol+CO ₂ avec la pression à 313,2 K [1].....	24
Figure 2-12 : Diffusivité du benzène dans le système méthanol+CO ₂ à 40°C et 150 bar[69].	25
Figure 2-13 : Diminution de la viscosité du méthoxynonafluorobutane (MNB) à 298K (◆), 308K (■) ; éthoxynonafluorobutane (ENB) à 298K (△) ; 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentane (DFP) à 298K (+) ; et perfluorohexane (PHF) à 298,2 K (○), expansés par du CO ₂ [70].	25
Figure 2-14 : Permittivité relative pour le système méthanol+CO ₂ ,[75].	27

Figure 2-15 : α et β paramètres dans le système CO ₂ +méthanol à 308,2 K [79].....	28
Figure 2-16 : Paramètre- π^* du mélange CO ₂ -méthanol à 35 °C adaptée de [79].....	28
Figure 2-17 : Graphique schématique d'échelles de longueur et de temps [71].	31
Figure 2-18 : (paire 1,2) Energie de liaison pour liaisons covalents [99].....	38
Figure 2-19 : (paire 1,2) Energie d'angle pour liaisons covalents [99]	38
Figure 2-20 : (paire 1,4) Energie d'angles dièdres [99].....	38
Figure 2-21 : (paire 1,4) Energies d'angles impropres [99].....	39
Figure 2-22 : Tracé de l'énergie potentielle par rapport à la distance internucléaire pour l'interaction entre un ion Na ⁺ gazeux et un ion Cl ⁻ gazeux [100].....	40
Figure 3-1 : Schéma général du dispositif expérimental	43
Figure 3-2 : Cellule haute pression utilisée pour les déterminations physiques	44
Figure 3-3 : Effet du solvant dans l'énergie de transition électronique.....	46
Figure 3-4 : Représentation de la sonde solvatochromique Rouge de Nil.....	46
Figure 3-5 : Interface utilisateur Suite MAPS, de Scienomics	54
Figure 3-6 : Résultats de masse volumique pour détermination de taille optimale de simulation. Données de littérature (a) : [7].	59
Figure 3-7 : (a) Écart type et (b) Erreur relative pour les résultats de masse volumique. 59	
Figure 4-1 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +Acétate de méthyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K. Références : a) [108] ; b) [7] ; c) [107].	66
Figure 4-2 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +Acétate d'éthyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K. Références : a) [7] ; b) [107].	66
Figure 4-3 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +Acétate de propyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K. Références : a) [7] ; b) [107].	67
Figure 4-4 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +Acétate d'isoamyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K. Référence : [112].	67

Figure 4-5 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +Carbonate de diméthyle : a) 310,2K et 320,2K et b) 330,2K et 373,2K. Références : a) [136] ; b) [138].	68
Figure 4-6 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +Carbonate de diéthyle : a) 320,2K et 330,2K et b) 340,2K et 373,2K. Référence : [136].	68
Figure 4-7 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +Carbonate d'éthylène à 323,2K, 353,2K et 373,2K.	69
Figure 4-8 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +Carbonate de propylène : a) 313,2K et 333,2K et b) 353,2K et 373,2K. Références : a) [141] ; b) [142].	69
Figure 4-9 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +Anisole : a) 313,2K et 333,2K et b) 353,2K et 373,2K. Références : a) [153] ; b) [155] ; c) [154].	70
Figure 4-10 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +Vératrole : a) 320,2K et 330,2K et b) 340,2K et 373,2K. Référence : [158].	70
Figure 4-11 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ + γ -valérolactone à 313,2K, 333,2K, 353,2K et 373,2K.	71
Figure 4-12 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ +2-méthyltétrahydrofurane à 293,2K, 313,2K, 333,2K et 353,2K.	71
Figure 4-13 : Diagrammes P-x _{CO2} pour les systèmes CO ₂ +acétates d'alkyle à 313,2K. AM : acétate de méthyle, AE : acétate d'éthyle, AP : acétate de propyle, AI : acétate d'isoamyle. Références : a) [7] ; b) [112].	73
Figure 4-14 : Diagrammes P-x _{CO2} pour les systèmes CO ₂ +carbonates organiques aux températures plus proches à 320,2K.	73
Figure 4-15 : Diagramme P-x _{CO2} pour les systèmes CO ₂ +carbonate d'éthylène à 353,2K et CO ₂ +[HMIIm][Tf ₂ N] à 343,2K. Référence a) [205].	74
Figure 4-16 : Diagramme P-x _{CO2} pour le système CO ₂ + γ -valérolactone à basses concentrations à 313,2K. Référence: [168].	75
Figure 4-17 : a) Système binaire H ₂ O+GVL à pression ambiante (phase liquide homogène) ; b) Système ternaire CO ₂ +H ₂ O+GVL à 21 °C et 2,7 MPa (phase liquide hétérogène). GVL : γ -valérolactone. Photos d'après Réf : [206].	76

Figure 4-18 : Vue de la cellule de haute pression avec le système ternaire formé par CO ₂ , acétate d'éthyle (AE), carbonate de propyle (CP) à 313,2K °C et 7,9 MPa (phase liquide hétérogène).....	77
Figure 5-1 : Solvants aprotiques présentés en fonction de leur basicités (ou capacité d'accepter de liaisons hydrogènes (β)) et de leur dipolarité/polarisabilité (π^*). Les solvants incluent éthers (■), esters (▲), hydrocarbures (◆), et autres (●) [126].....	80
Figure 5-2 : Déplacement hypsochromique (diminution de λ) par rapport à la pression du Rouge de Nil dans l'acétate de méthyle à 313,2 K.....	81
Figure 5-3 : Relation entre le nombre d'onde et le paramètre π^* pour les solvants NHB. Adapté de [211].	82
Figure 5-4 : Variation de λ_{\max} avec la température pour le Rouge de Nil dans l'acétate de méthyle pur.....	83
Figure 5-5 : Variation de λ_{\max} avec la température du Rouge de Nil dans les acétates d'alkyle.....	84
Figure 5-6 : Variation de λ_{\max} avec la température du Rouge de Nil dans les carbonates organiques.	84
Figure 5-7 : Variation de λ_{\max} avec la température du Rouge de Nil dans l'anisole, le vératrole, la γ -valerolactone et le 2-méthyltétrahydrofurane.....	85
Figure 5-8 : Variation de λ_{\max} par rapport à la pression pour le Rouge de Nil dans le système CO ₂ +acétate de méthyle.	86
Figure 5-9 : Variation de λ_{\max} (corrigé) par rapport à la pression pour le Rouge de Nil dans le système CO ₂ +acétate de méthyle.	87
Figure 5-10 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ +acétate de méthyle à différentes températures.....	89
Figure 5-11 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ +acétate d'éthyle à différentes températures.	89
Figure 5-12 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ +acétate de propyle à différentes températures.....	90
Figure 5-13 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ +acétate d'isoamyle à différentes températures.	90

Figure 5-14 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ +carbonate de diméthyle à différentes températures.	91
Figure 5-15 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ +carbonate de diéthyle à différentes températures.	91
Figure 5-16 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ +carbonate d'éthylène à différentes températures.	92
Figure 5-17 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ +carbonate de propylène à différentes températures.	92
Figure 5-18 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ +anisole à différentes températures.	93
Figure 5-19 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ +vératrole à différentes températures.	93
Figure 5-20 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ + γ -valérolactone à différentes températures.	94
Figure 5-21 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO ₂ pour le système CO ₂ + 2-méthyltetrahydrofurane à différentes températures.	94
Figure 5-22 : Effet de la chaîne d'alkyle dans le paramètre π^* par rapport à la composition du CO ₂	95
Figure 5-23 : Rapport $\pi^* / \pi^*_{P=0}$ vs. x_{CO_2} pour les carbonates organiques à température disponible la plus proche de 320,2 K.	96
Figure 5-24 : Paramètre π^* vs. x_{CO_2} pour le 2-méthyltetrahydrofurane à différentes températures.	96
Figure 5-25 : Paramètre π^* vs. x_{CO_2} pour l'acétate de méthyle à différentes températures.	97
Figure 5-26 : Représentation de la solvation préférentielle et la région cybotactique[211].	97
Figure 6-1 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Acétate de méthyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K.	102

Figure 6-2 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Acétate d'éthyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K.	103
Figure 6-3 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Acétate de propyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K.	103
Figure 6-4 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Acétate d'isoamyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K.	104
Figure 6-5 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +carbonate de diméthyle : a) 310,2K et 322,2K et b) 330,2K et 373,2K.....	104
Figure 6-6 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +carbonate de diéthyle : a) 320,2K et 330,2K et b) 340,2K et 373,2K.	105
Figure 6-7 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +carbonate d'éthylène à 323,2K, 353,2K et 373,2K.	105
Figure 6-8 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +carbonate de propylène : a) 313,2K et 333,2K et b) 353,2K et 373,2K.....	105
Figure 6-9 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Anisole : a) 313,2K et 333,2K et b) 353,2K et 373,2K.	106
Figure 6-10 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Vératrole : a) 313,2K et 323,2K et b) 353,2K et 393,2K.	106
Figure 6-11 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ + γ -valérolactone : a) 313,2K et 333,2K et b) 353,2K et 373,2K.	107
Figure 6-12 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO ₂ +2- méthyletetrahydrofurane : a) 293,2K et 313,2K et b) 333,2K et 353,2K.....	107
Figure 6-13 : Comparaison avec la littérature[7] des déterminations de la masse volumique par Dynamique Moléculaire (DM) pour le système CO ₂ +acétate d'éthyle à 313,2 K.....	108
Figure 6-14 : Erreur statistique (Écart type %) des calculs par DM pour le système CO ₂ +Acétate de Méthyle à différentes températures. Nombre de pas : 1 200 000.	108
Figure 6-15 : Fonction de distribution radiale à partir du carbone du CO ₂ par rapport aux groupes atomiques d'un atome voisin de la molécule d'acétate de méthyle et aux carbones des CO ₂ voisins à x _{CO₂} =0,4 et 313,2K.....	110

Figure 6-16 : Comparaison de la masse volumique des acétates d'alkyle expansés par du CO ₂ à 333,2K.....	111
Figure 6-17 : Fraction de compactage des acétates d'alkyle expansés par du CO ₂ à différentes températures. a) acétate de méthyle, b) acétate d'éthyle, c) acétate de propyle et d) acétate d'isoamyle.	111
Figure 6-18 : Variation en % du ratio de masse volumique $\Delta\rho/\rho$ par rapport au solvant pur des systèmes CO ₂ +carbonates organiques en fonction de la fraction molaire et la pression du CO ₂ . CDM : carbonate de diméthyle ; CDE : carbonate de diéthyle ; CE : carbonate d'éthylène ; CP : carbonate de propylène.	112
Figure 6-19 : Comparaison de méthodes de Dynamique Moléculaire (DM) et EoS (SRK Tv) pour le système CO ₂ +Acétate de Méthyle à différentes températures.	113
Figure 7-1 : Comparaison des déterminations par DM et littérature de la masse volumique des systèmes a) CO ₂ +Décane à 344,2 K et b) CO ₂ +Acétone à 298,2 K. Réf : a) [233]; b) [232].	118
Figure 7-2 : Comparaison des déterminations par DM et littérature de la viscosité des systèmes a) CO ₂ +Décane à 344,2 K et b) CO ₂ +Acétone à 298,2 K. Réf : a) [233]; b) [232].	118
Figure 7-3 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Acétate de méthyle : a) 298,2K et 313,2K, et b) 333,2K et 393,2K.	119
Figure 7-4 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Acétate d'éthyle : a) 298,2K et 313,2K, et b) 333,2K et 393,2K.	119
Figure 7-5 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Acétate de propyle : a) 298,2K et 313,2K, et b) 333,2K et 393,2K.	120
Figure 7-6 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Acétate d'isoamyle : a) 298,2K et 313,2K, et b) 333,2K et 393,2K.	120
Figure 7-7 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +carbonate de diméthyle : a) 310,2K et 322,2K, et b) 330,2K et 373,2K.	121
Figure 7-8 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +carbonate de diéthyle : a) 320,2K et 330,2K, et b) 340,2K et 373,2K.	121

Figure 7-9 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +carbonate d'éthylène at 323,2K, 353,2K et 373,2K.	122
Figure 7-10 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +carbonate de propylène : a) 313,2K et 333,2K, et b) 353,2K et 373,2K.	122
Figure 7-11 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Anisole : a) 313,2K et 333,2K, et b) 353,2K et 373,2K.	123
Figure 7-12 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +Vératrole : a) 313,2K et 323,2K, et b) 353,2K et 393,2K.	123
Figure 7-13 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ + γ -valérolactone : a) 313,2K et 333,2K, et b) 353,2K et 373,2K.	124
Figure 7-14 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO ₂ +2-méthyletetrahydrofurane : a) 293,2K et 313,2K, et b) 333,2K et 353,2K.....	124
Figure 7-15 : Viscosité en fonction de l'expansion volumique pour les acétates d'alkyle à 313,2K.....	126
Figure 7-16 : Viscosité en fonction de la masse volumique pour les acétates d'alkyle à 313,2K.	126

Liste de Tableaux

Tableau 2-1: Propriétés à température normale ambiente des solvants selon leur proticité	6
Tableau 2-2 : Solvants utilisés pour l'analyse de composés principaux (ACP).....	10
Tableau 2-3 : Classification de solvants par Durand et al.[25] avec le modèle COSMO-RS	11
Tableau 2-4 : Classification de Chastrette[26]. Les solvants marqués avec un * sont considérés comme mal classés.[25].....	12
Tableau 2-5 : Comparaison des paramètres de Kamlet-Abboud-Taft et Paramètres de solubilité de Hansen pour le Cyrène et six autres solvants potentiellement remplaçables[48].	18
Tableau 2-6 : Comparaison de propriétés physico-chimiques des gaz, liquides et fluides supercritiques (FSC)[54]	19
Tableau 2-7 : Coordonnées critiques et moment dipolaire de quelques fluides supercritiques[55].	20
Tableau 2-8 : Comparaison des différentes classes de solvants et leur comportement d'expansion avec du CO ₂ à 313,2 K. Adapté de la Ref. [1].....	22
Tableau 2-9 : Points critiques de mélange pour quelques liquides organiques avec CO ₂ [62].	24
Tableau 2-10 : Paramètres KT de quelques solvants organiques et du CO ₂ [62].....	27
Tableau 3-1 : Matériels, fournisseurs et puretés	48
Tableau 3-2 : Propriétés physiques des acétates d'alkyle purs.....	49
Tableau 3-3 : Propriétés physiques des carbonates organiques purs	50
Tableau 3-4 : Propriétés physiques des Ether-oxydes Aromatiques Pures	51
Tableau 3-5 : Propriétés physiques du γ -valérolactone pure.....	52
Tableau 3-6 : Propriétés physiques du 2-Methyltetrahydrofurane Pure.....	52

Tableau 3-7 : Caractéristiques de Traitement du EOS	54
Tableau 3-8 : Caractéristiques de Conections du EOS.....	55
Tableau 3-9 : Caractéristiques de Stockage du EOS	55
Tableau 3-10 : Caractéristiques des programmes et SO du EOS.....	55
Tableau 3-11 : Potentiel Amber Cornell Extended (Scienomics).....	57
Tableau 3-12 : Résultats des simulations du système CO ₂ +Acétate d'éthyle pour détermination de la taille optimal de calcul. Données de littérature (a) : [7].....	58
Tableau 4-1 : Constantes d'Henry (K _H) et intervalles de validité pour les différents solvants à plusieurs températures.....	76
Tableau 5-1 : Données du solvatochromisme du Rouge de Nil à pression ambiante pour des solvants aprotiques NHB. Adapté du Réf. [211].....	82
Tableau 5-2 : Relations de thermochromisme pour tous les solvants.	85
Tableau 5-3 : Paramètres π^* calculés vs littérature pour les solvants purs.	88
Tableau 5-4 : Valeurs de π^* pour quelques solvants organiques[10]	88
Tableau 6-1 : Conditions des simulations en DM pour la détermination de la masse volumique.....	100

Chapitre 1 : Introduction Générale

Le choix d'un solvant est une préoccupation majeure dans les procédés de l'industrie chimique. Pour mettre en œuvre des réactions chimiques, les propriétés du solvant à prendre en compte sont bien sûr celles reliées à la solvatation des réactifs mais également celles liées aux propriétés de transport de la solution créée, telles que la densité, la viscosité, la diffusivité, car elles vont affecter fortement la conception du réacteur chimique ainsi que l'ensemble du procédé. En outre, l'impact potentiel sur la santé humaine et l'environnement et le coût associé à l'utilisation et au recyclage du solvant sont également des facteurs très importants.

Au cours des dernières décennies, l'« ingénierie des solvants », qui concerne la modification ou l'optimisation des solvants, est devenue l'une des stratégies les plus prometteuses pour rendre les procédés chimiques plus durables. Le terme "solvant vert", sans entrer ici dans la discussion parfois polémique de sa définition, découle de ce courant de pensée qui se réfère généralement aux solvants ayant un impact particulièrement faible sur l'environnement. Dans ce groupe, on trouve l'eau, le CO₂, des solvants dérivés de la biomasse, des polymères, des liquides ioniques, et une famille encore peu connue, les Liquides Expansés par un Gaz (LEGs), qui sont l'objet de ce travail.

Les LEGs sont des solvants mixtes composés d'un gaz compressible (tel que le CO₂ ou l'éthane) dissous dans un solvant organique[1]. Ils sont considérés comme l'une des réponses les plus prometteuses dans le cadre de l'ingénierie des solvants. Ils se distinguent en particulier par l'adaptabilité et la versatilité de leurs propriétés physicochimiques qui peuvent être fortement modifiées en fonction de conditions telles que la pression (P), la température (T) et la fraction molaire de CO₂ (x_{CO_2}). Cela permet de les utiliser dans une gamme de conditions extrêmement larges. L'étude du mécanisme d'expansion et de modulation des propriétés a été présentée dans plusieurs travaux ces dernières années[2]–[5].

Dans ce cadre de recherche général, nous allons définir ici un domaine de travail plus restreint, répondant à la nécessité de trouver de nouveaux solvants pour le développement de la chimie durable. Il s'agit de l'utilisation du CO₂ en tant que cosolvant ou agent d'expansion appliqué à des solvants organiques dérivés de la biomasse (biosourcés). Ainsi, notre objectif général sera-t-il de :

“Générer et caractériser des systèmes solvant alternatifs basés sur des solvants biosourcés expansés par du CO₂”

Certaines études ont déjà été menées sur ce type de solvants composés de systèmes binaires CO₂+solvants biosourcés[6], [7]. Cependant, ces systèmes innovants n'ont pas encore développé leur champ d'application à l'échelle industrielle, en partie à cause du manque de données sur leurs propriétés physico-chimiques et la manière de les moduler par la variation des conditions de pression, de température et de composition.

Le chercheur Phillip G. Jessop, dans l'un de ses travaux[8], a établi des différences substantielles entre ce qui fait actuellement l'objet de recherches et ce que la communauté scientifique considère comme des réponses avérées aux défis de la durabilité de l'industrie chimique. C'est pourquoi il propose certains défis qui, s'ils sont résolus, pourraient entraîner une réduction majeure de l'impact des activités humaines liées à l'utilisation des solvants. Le défi prioritaire a été défini comme : "*Ensure that green solvents are available as replacements for non-green solvents of any kind*". Pour cela, il faudra "*populate the diagram*" pour permettre de comparer les solvants conventionnels en fonction de leurs propriétés de solvatation (polarité, capacité à donner ou accepter des liaisons hydrogène, etc.) avec les solvants verts non encore qualifiés et donc non disponibles pour les chimistes et les ingénieurs de procédés.

En même temps, la quantification des propriétés des solvants, et en particulier des solvants biosourcés expansés par du CO₂, n'est pas une tâche aisée car leur détermination expérimentale est rendue difficile du fait de la mise en œuvre de hautes pressions. C'est pourquoi l'exploration de nouvelles méthodes doit être envisagée.

Ainsi, grâce à la pluridisciplinarité existant au sein du Laboratoire de Génie Chimique (LGC), une double approche a pu être développée pour ce travail : une approche expérimentale que nous appellerons « détermination physique », et une approche théorique permettant une « détermination numérique ».

Pour répondre à l'objectif général, nous pouvons alors imaginer certains objectifs plus spécifiques :

- En premier lieu, affiner les différentes techniques de caractérisation physique et numérique des systèmes binaires gaz-liquide à haute pression.
- Deuxièmement, créer une bibliothèque de données quantitatives sur les propriétés physico-chimiques des systèmes CO₂+solvants biosourcés, en essayant de couvrir une large gamme de conditions de P, T et x_{CO2}.
- Enfin, pour finaliser la portée de ce travail, nous tenterons d'illustrer l'importance de ces solvants en mettant en évidence leur apport dans quelques procédés spécifiques.

Nous allons rapidement présenter comment ces objectifs seront abordés dans les différents chapitres de ce mémoire.

Les deux premiers objectifs spécifiques seront abordés en premier lieu dans le Chapitre 2 par une synthèse bibliographique décrivant le contexte et définissant les concepts indispensables à la compréhension de ce travail. Certains concepts, liés à la fois aux déterminations physiques et à la simulation moléculaire de la phase expansée, y seront détaillés plus avant.

Ensuite, dans le Chapitre 3, les groupes de solvants à caractériser seront présentés et un total de 12 solvants biosourcés seront choisis et classifiés en trois groupes. Le premier groupe (acétates d'alkyle) contient les acétates de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'isoamyle. Le deuxième groupe (carbonates organiques) contient les carbonates de diméthyle, de diéthyle, d'éthylène et de propylène. Le dernier groupe (Autres) contient quatre solvants biosourcés bien connus : l'anisole, le vétratrole, la γ -valérolactone, et le 2-méthyltétrahydrofurane. Les méthodes utilisées pour chacune des déterminations seront

expliquées en détail, pour permettre au lecteur de pouvoir reproduire les expériences ou même d'élargir la gamme de solvants à caractériser.

Dans le cadre de la double approche envisagée ici, le dispositif expérimental utilisé lors des expériences physiques est composé principalement d'une cellule visible à haute pression de volume variable liée à un spectromètre UV-VIS. Ces expériences physiques incluent la détermination de l'équilibre des phases liquide-vapeur et la détermination de la polarité.

Les expériences numériques sont menées avec l'outil de la Dynamique Moléculaire (DM), une méthode de simulation numérique du comportement des atomes et des molécules qui interagissent selon les lois de la mécanique classique. Nous avons choisi de réaliser ces travaux de simulation avec le logiciel LAMMPS[9], car il contient un grand nombre de potentiels d'interaction à disposition, il est très performant dans la parallélisation de grands systèmes et il est de source libre, ce qui donne la possibilité de modifier le code selon nos besoins. Dans ce chapitre sont présentés aussi l'analyse, la comparaison et le choix de conditions optimales pour ces simulations pour calculer les propriétés de la masse volumique et la viscosité. Certains calculs des propriétés à l'aide des Equations d'Etat (EOS) de type Soave-Redlich-Kwong (SRK) sont aussi présentés.

À partir de là, les résultats des déterminations sont présentés dans des chapitres successifs en fonction de la propriété que l'on cherche à caractériser. L'étude de nos systèmes expansés commence dans le Chapitre 4, où les équilibres des phases liquide-vapeur de tous les solvants sont exposés. Ces données sont obtenues soit à partir de la littérature, déterminées par expérimentation physique dans la cellule de volume variable ou calculées avec les EOS. Le procédé statique-synthétique, qui consiste à introduire des quantités connues à la fois de liquide et de gaz et à diminuer progressivement le volume jusqu'à obtenir le point de bulle du système et à lire la pression correspondant à chaque fraction molaire, a été utilisé. Ces déterminations ont une grande importance, car elles indiquent la solubilité du CO₂ dans les solvants qui est à la base de la classification des différents LEGs. En même temps, elles permettent de comprendre les modifications des autres propriétés, qui dépendent fortement de cette solubilité.

La solvation des systèmes expansés par du CO₂ est traitée dans le Chapitre 5, où la polarité de ces systèmes est quantifiée au travers du paramètre π^* de Kamlet-Abboud-Taft (KT)[10], qui représente la dipolarité/polarisabilité. La polarité est l'une des propriétés les plus importantes à considérer avant choisir un solvant ce qui rend cette étude pertinente. Le paramètre π^* a été obtenu par des méthodes solvatochromiques, c'est-à-dire grâce à la capacité d'une molécule (dans notre cas le Rouge de Nil) à faire varier son spectre d'absorption en fonction de la polarité du milieu où elle est dissoute. La cellule haute pression, contenant le système expansé et cette sonde solvatochromique, est utilisée avec un spectromètre UV-Vis pour relier cette variation du spectre d'absorption à la variation du paramètre π^* , pour les différentes conditions de P, T et x_{CO_2} étudiées. C'est une méthode bien documentée et utilisée pour déterminer les paramètres de nombreux autres solvants. Cependant, les données des solvants expansés par du CO₂ à différentes températures sont encore rares.

Ayant maintenant une meilleure compréhension du phénomène physique qui se produit dans les systèmes expansés, d'autres propriétés présentant un intérêt particulier pour l'application dans les procédés chimiques doivent également être déterminées. Dans le Chapitre 6, la masse volumique de la phase liquide/expansée est analysée grâce à la DM.

En partant du principe que nos systèmes sont en équilibre thermodynamique, cette méthode est capable de fournir des informations dynamiques concernant les positions et les vitesses des particules dans le temps. À partir de ces informations et de diverses hypothèses et approximations, nous pouvons calculer certaines propriétés, telles que la masse volumique, et analyser ainsi leur modulation (expansion volumétrique) au moyen de la concentration de gaz et de la pression correspondante.

Cette méthode de DM se distingue d'autres employées en simulation moléculaire par le fait qu'elle est la seule à fournir des informations dynamiques, qui permettent le calcul de diverses propriétés de transport, qui présentent un intérêt particulier pour les applications de ces solvants. La viscosité, l'une des propriétés de transport les plus représentatives, est analysée dans le Chapitre 7 où les résultats obtenus numériquement sont présentés mettant en évidence ses variations lorsque les conditions (P , T , x_{CO_2}) varient. Les informations disponibles dans la littérature sur la viscosité des systèmes expansés sont très rares, de sorte que tous les résultats sur les systèmes présentés ici sont originaux, en prenant en compte néanmoins la fiabilité que ces méthodes de simulation peuvent avoir par rapport à la réalité.

Enfin, en réponse au troisième objectif spécifique soulevé dans ce travail, deux applications ou « études de cas » des systèmes expansés ont été étudiées :

- Le système CO_2 +2-méthyltétrahydrofurane comme milieu pour l'activation enzymatique (en collaboration avec le Tokyo Institute of Technology, au Japon)
- Plusieurs systèmes CO_2 +solvants biosourcés comme milieu de formation de nanoparticules de TiO_2 pour la fabrication de cellules solaires à pigment photosensible (en collaboration avec la Western University, Ontario, Canada).

Ces deux exemples veulent illustrer comment ces systèmes peuvent être mis en œuvre dans des procédés déjà développés. Cependant, même si des avantages potentiels de leur utilisation sont mis en évidence, des études techniques et économiques plus approfondies seront nécessaires pour une évaluation complète de la faisabilité.

Enfin, les conclusions et perspectives essaieront de clore ce travail, mais surtout proposeront de nouvelles problématiques, bases de travaux futurs pour l'ingénierie des solvants.

Chapitre 2 : Etat de l'art sur l'Ingénierie des Solvants

2.1 Les solvants

2.1.1 Solvants Conventionnels

D'une façon générale, un solvant est une substance, habituellement liquide à sa température d'utilisation qui possède la propriété de dissoudre, diluer ou extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans être lui-même modifié. Les solvants habituellement jouent un rôle important dans l'industrie chimique car ils sont au cœur de beaucoup d'applications telles que la formulation des produits phytosanitaires, des colorants, des détergents ou des peintures. Ils sont également très souvent impliqués dans les procédés d'extraction végétale, le nettoyage industriel, la synthèse chimique et la séparation-purification des produits synthétisés. Ainsi une très grande proportion des procédés chimiques et physiques dans l'industrie sont mis en œuvre en présence d'un solvant. Pour donner une idée de leur importance dans l'industrie, on peut noter que la consommation globale de solvants était presque de 28 millions de tonnes en 2012 selon IHS Chemical Global Solvent[11].

Dans le domaine de la synthèse chimique, les solvants sont un des acteurs principaux influençant les chemins réactionnels par la stabilisation des composés intermédiaires. La sélection adéquate d'un solvant peut ainsi influencer le rendement de réaction et permettre le contrôle thermodynamique et cinétique de la réaction.

2.1.2 Classification des solvants classiques

Par des approches empiriques

L'importance indiscutable des solvants dans les procédés chimiques implique que leur classification est primordiale. Le choix du solvant pour un procédé chimique spécifique a souvent été réalisé de manière purement empirique. Des essais-erreurs menaient au solvant plus adapté, mais le coût et le temps consommé limitait nombre de solvants testés. Les chimistes ont donc essayé de rationaliser cette sélection en identifiant les phénomènes présents dans les procédés de solvation. Les premiers essais ont été basés dans les structures des solvants et ont conduit à la classification dans trois familles principales : **les solvants non-polaires, les solvants polaires aprotiques et les solvants polaires protiques**[12]–[14].

Dans le Tableau 2-1 on peut observer une liste de solvants classés d'après cette approche et quelques propriétés comme leur point d'ébullition, permittivité relative, masse volumique et moment dipolaire sont également présentées.

Solvant	Point d'ébullition (°C)	Permittivité Relative	Masse volumique (g/ml)	Moment Dipolaire (D)
Solvants non-polaires				
Pentane	36	1,84	0,626	0,00
Cyclopentane	40	1,97	0,751	0,00
Hexane	69	1,88	0,655	0,00
Cyclohexane	81	2,02	0,779	0,00
Benzène	80	2,3	0,879	0,00
Toluène	111	2,38	0,867	0,36
1,4-Dioxane	101	2,3	1,033	0,45
Chloroforme	61	4,81	1,498	1,04
Diéthyle éther	35	4,3	0,713	1,15
Dichlorométhane (DCM)	40	9,1	1,3266	1,60
Solvants polaires aprotiques				
Tetrahydrofurane (THF)	66	7,5	0,886	1,75 D
Ethyle acétate	77	6,02	0,894	1,78 D
Acétone	56	21	0,786	2,88 D
Diméthylformamide (DMF)	153	38	0,944	3,82 D
Acétonitrile (MeCN)	82	37,5	0,786	3,92 D
Diméthyle sulfoxide (DMSO)	189	46,7	1,092	3,96 D
Nitrométhane	100–103	35,87	1,1371	3,56 D
Propylène carbonate	240	64,0	1,205	4,9 D
Solvants polaires protiques				
Acide Formique	101	58	1,21	1,41 D
n-Butanol	118	18	0,810	1,63 D
Isopropanol (IPA)	82	18	0,785	1,66 D
n-Propanol	97	20	0,803	1,68 D
Ethanol	79	24,55	0,789	1,69 D
Méthanol	65	33	0,791	1,70 D
Acid Acétique	118	6,2	1,049	1,74 D
Water	100	80	1,000	1,85 D

Tableau 2-1: Propriétés à température normale ambiante des solvants selon leur proticité

Cette classification a été améliorée en prenant en compte d'autres descripteurs comme l'enthalpie de vaporisation, la permittivité relative, l'indice de réfraction, etc. Ces descripteurs, purement physiques, considèrent les solvants comme un continuum macroscopique et ne prennent donc pas en compte les interactions intermoléculaires. Pour évaluer ces interactions il faut alors considérer les solvants comme un discontinuum.

L'utilisation de solutés bien choisis donne alors accès à des paramètres empiriques qui ont conduit à plusieurs **échelles de polarité**, soit uniparamétrique comme l'échelle

ET(30) de Reichardt[15], multiparamétrique comme les paramètres solvatochromiques de Kamlet-Taft[10], [16], [17] ou les paramètres d'Abraham[18]. Plus de 180 échelles ont été listées et comparées par Katritzky *et al.*[19].

Malgré toutes ces échelles, l'information permettant la classification des solvants reste empirique. Alors, quand les données ne sont pas disponibles, par exemple pour la famille de solvants biosourcés expansés par le CO₂, il faut choisir une échelle et faire les expériences physiques adaptées (pression, température, etc.) pour les systèmes. Cependant, cela peut se révéler techniquement difficile et coûteux dans certains cas.

Par des approches théoriques

Les échelles solvatochromiques de Kamlet-Taft et les paramètres de Abraham ont été rationalisés dans les **Relations Linéaires des Energies de Solvation**[20] (**LSER** en anglais). Dans la dernière décennie, différents descripteurs théoriques ont été proposés, ayant parmi d'autres avantages celui d'être faciles à générer, sans mise en œuvre d'expériences physiques. Plusieurs alternatives théoriques ont été introduites et analysées par Murray *et al.*[21]. Par exemple, Politzer *et al.*[22] ont utilisé des potentiels électrostatiques calculés sur des surfaces moléculaires pour générer des descripteurs théoriques qui se sont avérés fortement corrélés aux paramètres solvatochromiques de Kamlet et Taft[23].

Plus récemment, Katritzky *et al.*[24] ont mis en place des modèles de **Relations Quantitatives Structures-Propriétés (QSPR** en anglais) pour prédire 127 échelles de polarité basées en descripteurs théoriques. Ils ont utilisé **l'Analyse de Composés Principaux (ACP**, aussi PCA en anglais) de 100 échelles basées sur 703 solvants. Grâce à ce travail exhaustif les auteurs ont pu montrer que presque tous les descripteurs théoriques peuvent être liés à un des types d'interaction intermoléculaire généralement acceptés. Cependant, le modèle est moins précis quand plusieurs paramètres doivent être approximés.

Avec l'amélioration des capacités de calculs numérique, la chimie quantique peut se montrer plus précise et plus détaillée que certaines méthodes empiriques. Une approche théorique a été proposée par Durand *et al.*[25] en utilisant le « *Conductor-like Screening Model for Real Solvents* » (**COSMO-RS**). Dans ce remarquable travail les auteurs ont examiné les **profils du potentiel- σ** générés avec COSMO, en considérant le solvant à l'état liquide comme un continuum au lieu de sa version moléculaire isolée. Un profil sigma est la distribution de probabilité d'un segment de surface moléculaire ayant une densité de charge spécifique (Figure 2-1). Cette méthode complètement prédictive ne nécessite pas d'information initiale ni de données expérimentales. Cette approche peut être étendue aux mélanges de solvants, à condition de simuler le profil du potentiel- σ d'un solvant pur. Ainsi, 153 solvants représentatifs ont été classés dans 10 clusters et comparés avec la classification de Chastrette [26]. Le Tableau 2-2 et le Tableau 2-3 présentent la liste de solvants et leur classification.

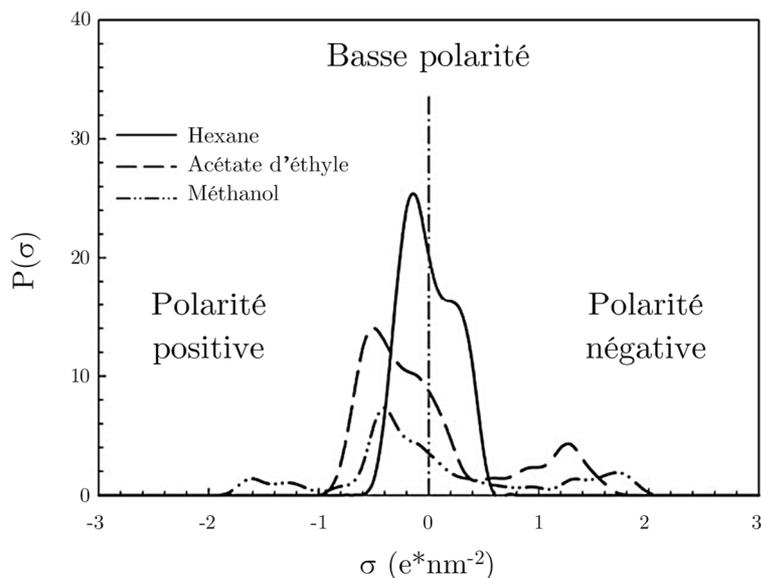


Figure 2-1 : Profil- σ sigma de trois solvants typiques : un non-polaire (*n*-hexane), un accepteur de liaisons hydrogène (acétate d'éthyle), et un amphiprotique (méthanol).[25]

ID	CAS	Nom	ID	CAS	Nom
1	64-19-7	acide acétique	78	75-12-7	formamide
2	108-24-7	anhydride acétique	79	98-00-0	furfuryl alcool
3	67-64-1	acétone	80	56-81-5	glycérol
4	75-05-8	acétonitrile	81	142-82-5	<i>n</i> -heptane
5	98-86-2	acétophénone	82	680-31-9	HMPT
6	123-54-6	acétylacétone	83	110-54-3	<i>n</i> -hexane
7	141-43-5	2-aminoethanol	84	111-27-3	1-hexanol
8	62-53-3	aniline	85	591-50-4	iodobenzène
9	100-66-3	anisole	86	75-03-6	iodoéthane
10	100-52-7	benzaldéhyde	87	78-83-1	isobutyl alcool
11	71-43-2	benzène	88	540-84-1	isooctane
12	100-47-0	benzonnitrile	89	108-67-8	mesitylène
13	100-51-6	benzyl alcool	90	67-56-1	méthanol
14	108-86-1	bromobenzène	91	79-20-9	méthyl acétate
15	109-65-9	1-bromobutane	92	93-58-3	méthyl benzoate
16	74-96-4	bromoéthane	93	75-85-4	2-methyl-2-butanol
17	71-36-3	1-butanol	94	123-51-3	3-methyl-1-butanol
18	78-92-2	2-butanol	95	563-80-4	3-methyl-2-butanone
19	78-93-3	2-butanone	96	107-31-3	méthyl formate
20	123-86-4	acétate de <i>n</i> -butyle	97	108-10-1	4-methyl-2-pentanone
21	109-73-9	<i>n</i> -butylamine	98	109-86-4	2-méthoxyethanol
22	109-74-0	butyronitrile	99	79-16-3	<i>N</i> -methyleacetamide

ID	CAS	Nom	ID	CAS	Nom
23	75-15-0	carbon disulfide	100	123-39-7	N-methylformamide
24	56-23-5	carbon tetrachloride	101	872-50-4	NMP
25	108-90-7	chlorobenzène	102	110-91-8	morpholine
26	109-69-3	1-chlorobutane	103	98-95-3	nitrobenzène
27	67-66-3	chloroforme	104	79-24-3	nitroéthane
28	540-54-5	1-chloropropane	105	75-52-5	nitrométhane
29	75-29-6	2-chloropropane	106	111-65-9	n-octane
30	108-39-4	m-cresol	107	111-87-5	1-octanol
31	110-82-7	cyclohexane	108	109-66-0	n-pentane
32	108-93-0	cyclohexanol	109	71-41-0	1-pentanol
33	108-94-1	cyclohexanone	110	6032-29-7	2-pentanol
34	110-83-8	cyclohexène	111	584-02-1	3-pentanol
35	287-92-3	cyclopentane	112	107-87-9	2-pentanone
36	120-92-3	cyclopentanone	113	96-22-0	3-pentanone
37	91-17-8	cis-décaline	114	628-63-7	pentyl acetate
38	124-18-5	n-décane	115	103-73-1	phénétole
39	112-36-7	DEGDDEE	116	108-95-2	phénol
40	111-96-6	DEGDME	117	108-99-6	3-picoline
41	103-50-4	dibenzyle éther	118	108-89-4	4-picoline
42	142-96-1	Di-n-butyle éther	119	110-89-4	pipéridine
43	541-73-1	m-dichlorobenzène	120	71-23-8	1-propanol
44	95-50-1	o-dichlorobenzène	121	67-63-0	2-propanol
45	107-06-2	1,2-dichloroethane	122	107-10-8	n-propylamine
46	75-34-3	1,1-dichloroethane	123	110-74-7	propyle formate
47	75-35-4	1,1-dichloroéthylène	124	108-32-7	propylène carbonate
48	156-59-2	1,2-dichloroéthylène	125	107-12-0	propionitrile
49	75-09-2	dichlorométhane	126	110-86-1	pyridine
50	109-89-7	diéthylamine	127	123-75-1	pyrrolidine
51	105-58-8	Diéthyle carbonate	128	91-22-5	quinoline
52	111-46-6	Diéthylène glycol	129	100-42-5	styrène
53	60-29-7	Diéthyle éther	130	126-33-0	sulfolane
54	108-20-3	diisopropyl éther	131	75-65-0	Tert-butyl alcohol
55	110-71-4	1,2-diméthoxyethane	132	1634-04-4	Tert-butyl méthyle éther
56	127-19-5	DMA	133	143-24-8	TEGDME
57	121-69-7	N,N-diméthylaniline	134	79-34-5	tétrachloréthane
58	75-97-8	3,3-diméthyl-2-butanone	135	127-18-4	tétrachloroéthylène
59	68-12-2	DMF	136	112-60-7	tetraéthylène glycol
60	108-47-4	2,4-diméthylpyridine	137	109-99-9	tetrahydrofuran
61	108-48-5	2,6-diméthylpyridine	138	632-22-4	tetraméthyl urea

ID	CAS	Nom	ID	CAS	Nom
62	67-68-5	DMSO	139	108-88-3	toluene
63	108-83-8	2,6-diméthyl-4-heptanone	140	102-82-9	tributylamine
64	565-80-0	2,4-diméthyl-3-pentanone	141	71-55-6	1,1,1-trichloroethane
65	123-91-1	1,4-dioxane	142	79-01-6	trichloroéthylène
66	101-84-8	diphényl éther	143	121-44-8	triéthylamine
67	111-43-3	Di-n-propyle éther	144	112-27-6	triéthylène glycol
68	80-73-9	DMEU	145	76-05-1	trifluoroacetic acid
69	7226-23-5	DMPU	146	75-89-8	2,2,2-trifluoroethanol
70	64-17-5	éthanol	147	504-63-2	triméthylène glycol
71	141-78-6	éthyle acétate	148	108-75-8	2,4,6-triméthylpyridine
72	93-89-0	éthyle benzoate	149	108-38-3	m-xylène
73	109-94-4	éthyle formate	150	95-47-6	o-xylène
74	105-37-3	éthyle propionate	151	106-42-3	p-xylène
75	107-15-3	éthylènediamine	152	7732-18-5	eau
76	107-21-1	éthylène glycol	153	57-55-6	propylène glycol
77	462-06-6	fluorobenzène			

Tableau 2-2 : Solvants utilisés pour l'analyse de composés principaux (ACP)

Cluster	Nom de Cluster	Numéro du Solvant	Solvants Typiques
I	Bases donneuses de paires électroniques fortes	140 ; 143	triéthylamine
II	Bases donneuses de paires électroniques faibles	21 ; 50 ; 60 ; 61 ; 75 ; 82 ; 102 ; 117 ; 118 ; 119 ; 122 ; 126 ; 127 ; 148	pyridine, n-butylamine
III	Aprotiques dipolaires	5 ; 9 ; 10 ; 12 ; 19 ; 20 ; 22 ; 33 ; 36 ; 39 ; 40 ; 41 ; 42 ; 51 ; 53 ; 54 ; 55 ; 58 ; 63 ; 64 ; 67 ; 71 ; 72 ; 74 ; 92 ; 95 ; 97 ; 103 ; 112 ; 113 ; 114 ; 115 ; 123 ; 128 ; 132 ; 133 ; 137 ; 138	Diéthyle éther, éthyle acétate, cyclohexanone
IV	Aprotiques très dipolaires	2 ; 3 ; 4 ; 6 ; 56 ; 59 ; 62 ; 65 ; 68 ; 69 ; 73 ; 91 ; 96 ; 101 ; 104 ; 124 ; 125 ; 130	DMSO, propylène carbonate
V	Apolaires	11 ; 15 ; 23 ; 24 ; 25 ; 26 ; 28 ; 29 ; 31 ; 34 ; 35 ; 37 ; 38 ; 43 ; 44 ; 47 ; 57 ; 66 ; 81 ; 83 ; 85 ;	n-hexane, benzène, tétrachlorure de carbone

Cluster	Nom de Cluster	Numéro du Solvant	Solvants Typiques
		86 ; 88 ; 89 ; 106 ; 108 ; 129 ; 135 ; 139 ; 141 ; 149 ; 150 ; 151	
VI	Hydrocarbures halogénés asymétriques	14 ; 16 ; 27 ; 45 ; 46 ; 48 ; 49 ; 77 ; 134 ; 142	dichlorométhane, fluorobenzène
VII	Amphiprotique	8 ; 13 ; 17 ; 18 ; 32 ; 70 ; 79 ; 84 ; 87 ; 93 ; 94 ; 107 ; 109 ; 110 ; 111 ; 120 ; 121 ; 131	éthanol, benzyle alcool
VIII	Polaires protiques	7 ; 52 ; 80 ; 90 ; 98 ; 99 ; 100 ; 153 ; 136 ; 144 ; 147	glycérol, N- méthyleformamide
IX	Composés organiques acidiques	30 ; 116 ; 145 ; 146	acide de phénol trifluoroacétique
X	Structurés polaires	1 ; 76 ; 78 ; 105 ; 152	formamide, eau

Tableau 2-3 : Classification de solvants par Durand et al.[25] avec le modèle COSMO-RS

L'analyse de composants principaux sert à réduire le nombre de facteurs descriptifs de chaque solvants (61 pour l'étude de Durand). Une matrice de 61 dimensions est formée, et après l'ACP, près de 97% des solvants peuvent être classifiés dans 4 catégories de Composants Principaux (CP). Les CP ont des valeurs orthogonales entre eux, et il est possible de représenter les trois premiers CP (F1, F2 et F3) dans un espace de trois dimensions, qui comprend près de 86% des solvants étudiés. Dans la Figure 2-2 la classification de Durand est représentée dans deux dimensions avec la troisième dimension (F3) représentée par la taille des bulles, et les frontières correspondant à chaque cluster.

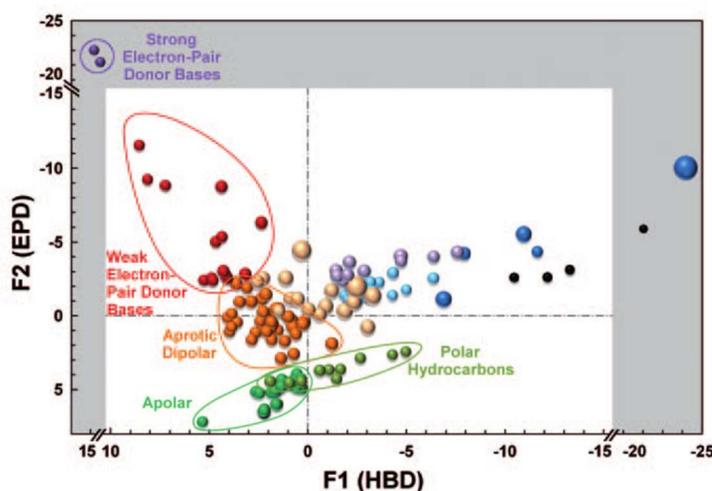


Figure 2-2 : Représentation des clusters dans l'espace tridimensionnel formé défini par les trois premières PC.[25]

Le nombre de clusters (10) a été choisi de manière de ne pas avoir de sous-classes non-signifiants ni des hétérogénéités dans les groupes. A partir de cette nouvelle classification, certains composants présents dans la classification de Chastrette ont été considérés comme mal classés (Tableau 2-4).

Numéro de Classe	Numéro du solvant	Nom de la Classe (en anglais)
1'	2; 4; 3; 19; 22; 46; 48; 49; 71; 91; 105; 113; 125; 145*	aprotic dipolar (AD)
2'	12; 56; 59; 62; 101; 33; 103; 124; 126	aprotic highly dipolar (AHD)
3'	82; 130	aprotic highly dipolar polarisable (AHDP)
4'	11; 77*; 89; 129; 139; 142*; 149; 150; 151	aromatic apolar (ARA)
5'	5; 9; 13*; 14; 24*; 25; 43; 44; 66; 72; 85; 107*	aromatic polar (ARP)
6'	31*; 42; 50; 53; 54; 65; 83*; 119; 122; 143	electron pair donor (EPD)
7'	1; 17; 18; 32; 55*; 70; 87; 90; 98; 109; 110; 111; 120; 121; 137*; 146	hydrogen bonding (HB)
8'	52 ; 76 ; 78 ; 100 ; 152	hydrogen bonding strongly associated (HBSA)
9'	8 ; 23 ; 27 ; 51	miscellaneous (MISC)

*Tableau 2-4 : Classification de Chastrette[26]. Les solvants marqués avec un * sont considérés comme mal classés.[25]*

Dans la Figure 2-3 on observe par exemple comment le mélange 1,4-Dioxane+Propylène Glycol se comporte de façon similaire au diéthylène glycol avec un profil- σ similaire. La même technique peut être utilisée pour améliorer les propriétés de solvation et permettre la substitution d'un solvant par un mélange de solvants équivalent du point de vue solvation mais ayant un impact plus faible sur l'environnement.

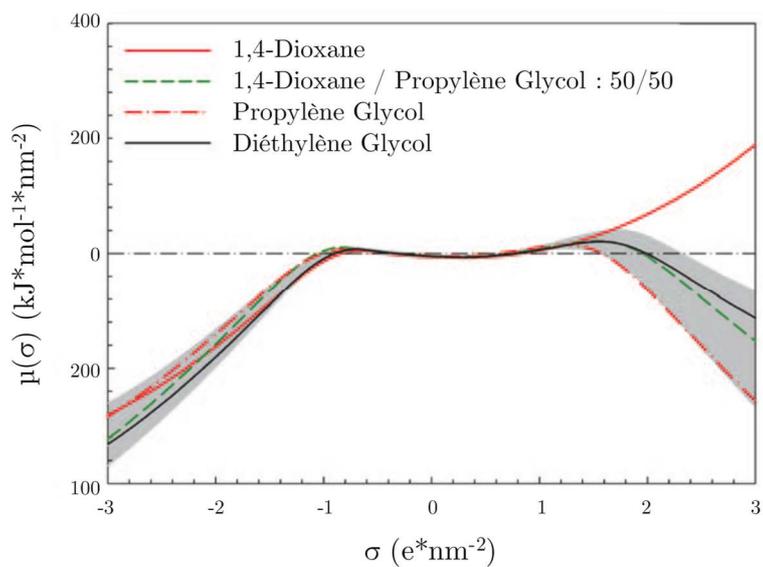


Figure 2-3 : Potentiel- σ d'un mélange de propylène glycol et 1,4-dioxane (classé dans le Cluster VII)[25].

2.1.3 Solvants non conventionnels (ou Alternatifs)

Depuis quelques années déjà, la chimie cherche de plus en plus à se développer sous la forme d'une *chimie verte* et spécialement dans les procédés industriels. Cela peut se faire entre autres par l'utilisation de **solvants verts** en substitution des solvants conventionnels. La notion de *solvant vert* n'a pas vraiment de sens. Il s'agit simplement d'un solvant qui contribue à rendre un procédé *durable*. De ce fait, un solvant peut être considéré comme *vert* quand on évalue certains critères comme son origine et son éco-efficacité. Nous savons maintenant que la biomasse et les déchets ont un grand potentiel pour remplacer les sources fossiles en tant que ressources de produits chimiques et l'impact environnemental des procédés chimiques souligne la nécessité immédiate de chercher des alternatives pour produire par des procédés durables. Selon Martin Poliakoff *et al.*[27], un procédé durable doit être non seulement compatible avec l'écologie, mais doit également être rentable.

Pour beaucoup d'auteurs comme Gu *et al.*[28] il n'existe ni un solvant vert universel, ni un critère ou un aspect unique à évaluer lors de la classification d'un solvant comme plus ou moins vert. La comparaison des solvants peut se faire de façon générale, en regardant son impact, l'énergie et l'impact environnemental de sa fabrication (facteur E, Équation 2.1), et tous les aspects contenus dans l'analyse Environnement, Santé et Sécurité (EHS)[29], et d'une façon plus spécifique dans l'Analyse de son Cycle de Vie (LCA en anglais)[30].

$$\text{Facteur E} = \frac{\sum m(\text{déchets})}{m(\text{produit } c)} \quad (2.1)$$

Un ensemble standardisé de 12 principes[31] a été défini pour évaluer tout procédé, il s'agit des *12 principes de la chimie verte*. Ces principes abordent plusieurs problèmes, notamment la quantité de déchets produits, le nombre d'étapes chimiques séquentielles l'utilisation de catalyseurs (ce qui doit être encouragé, car les catalyseurs ne sont nécessaires qu'en petites quantités et réduisent les quantités de réactifs utilisés) et la toxicité des produits. On ne s'attend pas à ce que les nouveaux procédés chimiques satisfassent toujours aux 12 principes, mais la liste de contrôle fournit une idée approximative pour savoir si un procédé est plus écologique qu'un autre.

Examinons ci-dessous la liste de ces solvants non-conventionnels :

Les Liquides ioniques

Les liquides ioniques (ILs) sont des sels fondus à température ambiante ou proche de l'ambiante (*i.e.*, possédant un point de fusion inférieur à 100 °C). En modifiant la nature du couple anion/cation des ILs, on peut avoir une influence importante sur leur sélectivité, d'où l'intérêt de ces solvants pour la chimie catalytique[32]–[35]. Dans la Figure 2-4 on observe des cations et anions communs qui peuvent être couplés dans n'importe quelle combinaison.

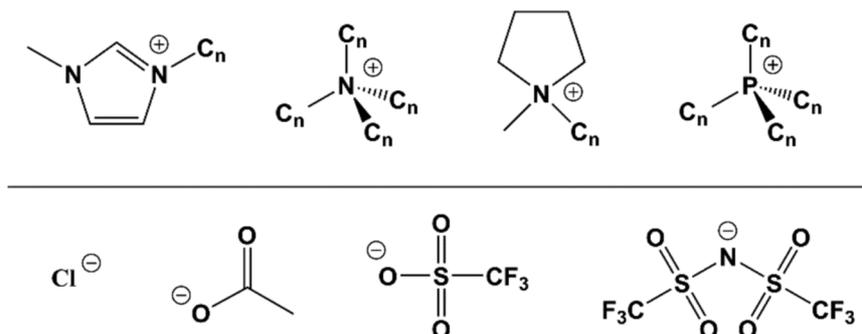


Figure 2-4 : Cations aprotiques communs (au-dessus) et quelques anions (en-dessous)

A cause de leur enthalpie d'évaporation très élevée, les ILs ont aussi un taux d'évaporation presque nul, ils sont non-corrosifs et leur toxicité est en général faible.

La première application des ILs à l'échelle commercial, le procédé BASIL de BASF[36], utilise un liquide ionique comme milieu réactionnel et outil de séparation dans la formation de alcoxyphenylphosphines. Une autre application est donnée par le procédé DIFASOL de l'IFP[37] qu'utilise la catalyse hétérogène des procédés de dimérisation d'alcènes connus sous le nom de Dimersol-G ou Dimersol-X, mais où le catalyseur reste dans la phase du liquide ionique et les produits (hexènes ou octènes par exemple) sont facilement séparés des réactives. D'autres applications sont l'utilisation des ILs comme additives dans des peintures ou la fabrication de produits pharmaceutiques.

Les Solvants Eutectiques Profonds

Les solvants eutectiques profonds (en anglais Deep Eutectic Solvents, DES) sont des solvants de plus en plus utilisés comme remplacement des liquides ioniques. Les DES sont formés à partir de mélanges de bases ou acides de Brønsted-Lewis, entre deux ou plusieurs composés, dans une proportion précise qui correspond au point eutectique[38]. Ce mélange se comporte alors comme un corps pur. La plupart de ces solvants sont liquides à température ambiante, ce qui facilite leur utilisation. L'un des phénomènes eutectiques les plus importants a été observé pour un mélange de chlorure de choline et d'urée dans le rapport molaire 1:2. Ce mélange, liquide à température ambiante, a un point de fusion de 12 °C (beaucoup plus bas comparativement au point de fusion de la choline, 302 °C ou de l'urée, 133 °C)[39].

Dans la Figure 2-5 on observe un diagramme de phase pour un mélange chimique binaire fictif (avec les deux composants désignés par A et B) utilisés pour représenter le point eutectique, sa composition et sa température.

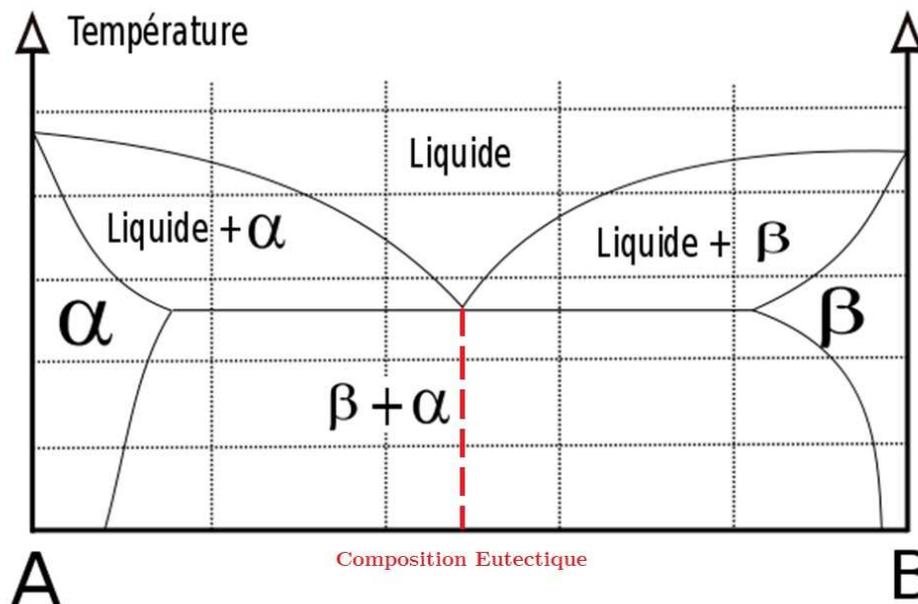


Figure 2-5 : Diagramme de phase type des DES.

Le mélange des solvants ne se comporte pas comme aucun des solvants purs et ses propriétés peuvent être avantageuses en termes de viscosité, température de fusion, masse volumique, etc.

Les Polymères liquides

Ces solvants non volatils sont appréciés car ils réduisent les risques de Santé, Sécurité et Environnement (ESH) associés à l'utilisation des solvants volatils, mais ils posent problèmes spécifiques, notamment liés à leur séparation. Malgré certaines propriétés défavorables telle qu'une viscosité en général élevée, les polymères liquides peuvent apporter des solutions[40], [41], dans des cas particuliers comme par exemple la protection des procédés catalysés sensibles à l'inactivation par présence d'air[42].

Dans la Figure 2-6 on observe quelques exemples des polymères liquides étudiés en tant que solvants.

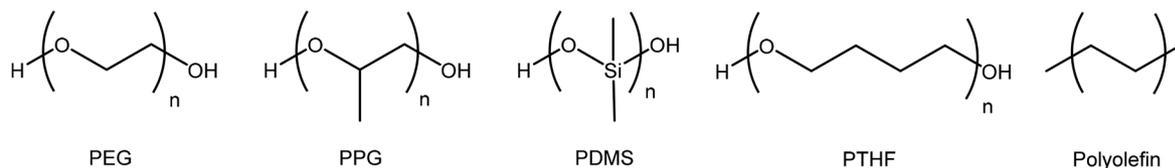


Figure 2-6 : Structures Chimiques de quelques polymères liquides utilisés comme solvants (gauche à droite) : Polyéthylène Glycol, Polypropylène Glycol, Poly(dimethylsiloxane) (PDMS), poly(tetrahydrofurane) (PTHF) et une polyoléfine.

Le Polyéthylène Glycol (PEG) et le Polypropylène Glycol (PPG) sont les polymères liquides les plus étudiés. Leurs volatilités très faibles et propriétés ESH avantageuses les

rendent appropriés pour diverses applications, de additives alimentaires aux produits de soins personnels[43]. Le PPG présente une relation température-solubilité dans l'eau inusuelle[42]. D'ailleurs, une des applications les plus prometteuses du PEG dans la chimie organique est la récupération de catalyseurs[44]. Dans ce processus (Figure 2-7), un système biphasique thermophobique formé d'une phase polaire (DMF/THF) et une phase immiscible de PEG, est utilisé pour mener des réactions de couplage croisé lors du chauffage. Le catalyseur de Pd peut être isolé et recyclé avec la phase de PEG lors du refroidissement.

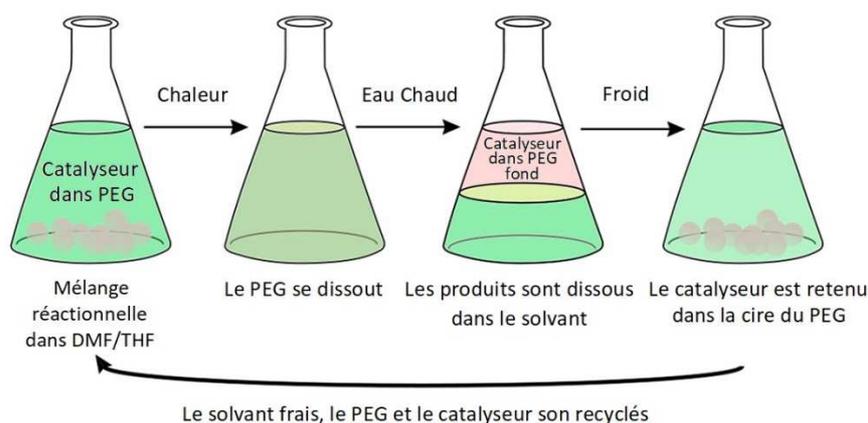


Figure 2-7 : Recyclage du catalyseur de Pd avec du PEG comme solvant.

Les Solvants Biosourcés

Selon l'Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail (IRSST), un solvant biosourcé est composé d'une ou plusieurs substances organiques renouvelables issues du domaine vivant. Citons par exemple le d-limonène extrait des pelures d'agrumes. Le Comité Européen de Normalisation a publié une norme générique (CEN/TS 16766:2015)[45] qui établit les caractéristiques et les détails relatifs à l'évaluation des solvants biosourcés, incluant les performances techniques et leur conformité aux exigences en matière de santé, de sécurité et d'environnement. D'une façon concrète, ces solvants doivent contenir un pourcentage minimum des composés issus de la biomasse pour être considérés comme biosourcés.

A partir de cette définition générale, il faut se concentrer ici sur les solvants biosourcés capables de **rendre un procédé chimique plus propre et durable**.

Sherwood *et al.*[46] ont évalué les différents défis inhérents à la caractérisation des produits et solvants organiques, avec l'analyse de la soutenabilité et du cycle de vie du produit une fois dans les mains du consommateur. Par ailleurs, Jin *et al.*[47] ont rapporté une méthode en 10 étapes pour guider la sélection, le test et le développement des potentielles substitutions de solvants classiques par des solvants biosourcés. Les étapes initiales sont basées sur les paramètres solvatochromiques de Kamlet-Abboud-Taft et les paramètres de solubilité de Hansen pour simplement comparer les solvants. Dans le Tableau 2-5 on peut voir un exemple de cette comparaison appliquée au Cyrène[48]. Ce solvant, étudié par Zhang *et al.*[49], est un solvant inoffensif pour l'environnement dérivé de la cellulose résiduelle a été utilisé avec succès dans la synthèse de structures organométalliques.

	Cyrène	NMP	Cyclohexanone	DMF	DMAc	DMSO	Sulpholane
E^N_T	0,333	0,355	0,281	0,386	0,377	0,444	0,410
α	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
β	0,61	0,75	0,58	0,71	0,73	0,74	0,30
π^*	0,93	0,90	0,71	0,88	0,85	1,00	0,96
$\delta_D/MPa^{0.5}$	18,8	18,0	17,8	17,4	16,8	18,4	20,3
$\delta_P/MPa^{0.5}$	10,6	12,3	6,3	13,7	11,5	16,4	18,2
$\delta_H/MPa^{0.5}$	6,9	7,2	5,1	11,3	10,2	10,2	10,9
BP/°C	203	202	155	153	1651	189	282
$\rho/g\ mL^{-1}$	1,25	1,03	0,95	0,94	0,94	1,10	1,26

Tableau 2-5 : Comparaison des paramètres de Kamlet-Abboud-Taft et Paramètres de solubilité de Hansen pour le Cyrène et six autres solvants potentiellement remplaçables[48].

A mode d'exemple, les propriétés du cyrène et la comparaison avec d'autres solvants montrent sa capacité de remplacer des solvants dipolaires aprotiques non-renouvelables. A partir de ce type d'études on arrive au concept d'*économie circulaire* [50], rendu possible par les avancées et les innovations technologiques. Ces défis mondiaux offrent une opportunité unique d'innovation et de développement. On estime que l'économie circulaire permettra d'économiser plus de 340 milliards de dollars en coûts de matériaux grâce au recyclage des ressources et de continuer à économiser 520 milliards de dollars par an grâce à la mise en œuvre de processus d'économie verte au sein de l'UE[51].

Les Fluides Supercritiques (FSC)

Un fluide est dans le domaine supercritique quand sa pression et sa température sont supérieures aux valeurs de sa température et pression critiques (Figure 2-2). Ainsi y-a-t-il pour chaque substance une température au-dessus de laquelle la condensation n'est plus possible [52], [53] quelle que soit l'augmentation de pression. Au-dessus de la température et de la pression critiques, la substance n'existe plus sous la forme bien connue d'un liquide ou d'un gaz, mais plutôt comme un fluide possédant des propriétés intermédiaires entre ces deux états de la matière, comme par exemple un pouvoir solvant similaire à celui d'un liquide et la capacité à occuper la totalité du volume qui lui est offert, tel un gaz. Il est d'usage de mentionner que c'est le baron Charles Cagniard de la Tour (1822)[52] qui a le premier mis en évidence ce phénomène.

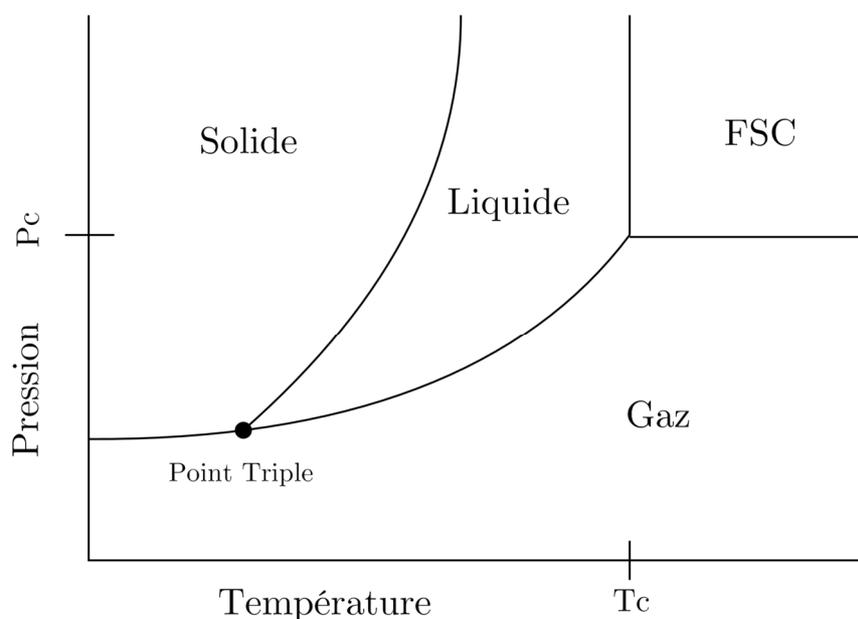


Figure 2-8 : Diagramme pression-température faisant apparaître le domaine supercritique.

Les fluides supercritiques (FSC) ont des propriétés physiques intermédiaires entre celles d'un gaz et d'un liquide. Parmi elles, la viscosité dynamique et la diffusivité sont des paramètres importants pour l'usage des fluides supercritiques dans les procédés. Le Tableau 2-6 montre une comparaison des paramètres les plus importants[52].

Propriété	Gaz	FSC	Liquide
Masse volumique (kg/m ³)	1	300-800	1000
Viscosité (Pa*s)	10 ⁻³	0,003-0,01	0,1
Diffusivité (cm ² /s)	10 ⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵

Tableau 2-6 : Comparaison de propriétés physico-chimiques des gaz, liquides et fluides supercritiques (FSC)[54]

Parmi les fluides supercritiques, le dioxyde de carbone supercritique (scCO₂) a attiré amplement l'attention pour être utilisé comme milieu réactionnel du fait de ses coordonnées critiques relativement basses (P_c= 73,8 bar ; T_c= 31,0 °C), de sa nature plutôt inoffensive pour l'environnement (en dépendant du volume) et de son faible coût.

Comme exemple, dans le Tableau 2-7, sont présentés différents fluides supercritiques avec quelques de ses différentes caractéristiques.

Fluide	Température critique (K)	Pression critique (MPa)	Moment dipolaire(D)
CO ₂	304,3	7,4	0
H ₂ O	647,1	22,11	1,85
N ₂ O	309,5	7,26	0,17

Fluide	Température critique (K)	Pression critique (MPa)	Moment dipolaire(D)
Freon-22 (CHClF ₂)	369	4,91	1,29
Freon-23 (CHF ₃)	298,9	4,75	1,65
Méthanol	513	7,95	1,7

Tableau 2-7 : Coordonnées critiques et moment dipolaire de quelques fluides supercritiques[55].

Domaines principaux d'utilisation des fluides supercritiques

Les applications des fluides supercritiques incluent des procédés d'extraction, décomposition, nettoyage, coloration, gazéification, séparation antisolvant, formation de particules, etc. Gerd Brunner liste les applications plus étendues[56].

2.1.4 Ingénierie des Solvants

Comme il peut être observé dans les sections précédentes, les solvants ont une place importante dans les procédés industriels. Ces dernières années, les solvants ont attiré un grand intérêt comme un facteur d'optimisation dans les différentes étapes des réactions chimiques, de la formation de matériaux, des systèmes de libération contrôlée d'actifs pharmaceutiques, etc. De cet intérêt croissant pour les solvants, de nouveaux domaines de recherche prometteurs ont émergé dans ce domaine, et parmi eux l'ingénierie des solvants.

Les solvants peuvent représenter 80% du volume chimique en jeu dans un procédé[57], et donc son choix déterminera la viabilité globale du procédé. La chimie verte a pour objectif alors réduire l'utilisation des solvants, mais il apparaît souvent que *le meilleur solvant pour une étape d'un procédé n'est pas adapté pour l'étape suivante*.

En conséquence, les chimistes sont fortement intéressés par des solutions pour diminuer l'utilisation de solvants, d'où la nécessité de trouver milieux alternatifs, moins polluants, soutenables et principalement, d'utilisation versatile.

Dans des termes généraux on peut se référer au terme *ingénierie des solvants* pour désigner différentes techniques visant à l'amélioration d'un procédé par optimisation du choix des solvants à mettre en œuvre. On y trouve alors de la simple étude comparative des solvants potentiels jusqu'à la conception moléculaire spécifique du meilleur solvant de chaque étape.

Les solvants sont indispensables pour obtenir certaines caractéristiques du produit final ou pour l'eco-efficacité et donc la viabilité d'un procédé chimique[58]. On a dit parfois que *le meilleur solvant c'est quand il n'y a pas de solvant* et dans cette optique, quelques **réactions exemptes de solvants** ont prouvé être de bonnes alternatives, mais ces réactions sont rares du fait des caractéristiques des réactifs, viscosité, transfert de masse, point de fusion... et également pour le contrôle de l'énergie libérée par la réaction. En fait, dans la pratique, les solvants sont presque toujours nécessaires et employés.

Du point de vue chimique, entre autres propriétés, on exige que les solvants favorisent le contact entre les réactifs, stabilisent les intermédiaires réactionnels et facilitent la séparation des produits, etc. Il devient clair alors que le concept d'Ingénierie des solvants comme stratégie de chimie verte a pour objectif principal le développement des solvants verts.

2.2 Une autre alternative, le solvant modulable par un gaz : Les Liquides Expansés par un Gaz (LEGs)

2.2.1 Définition des LEGs

Les liquides expansés par un gaz (LEGs, ou GXL en anglais) ont été définis par Jessop *et al.*[1] et par Eckert *et al.*[59], mais leur définition est toujours sujet à discussion. La première chose qui peut être dite est que ce sont des liquides dont le volume augmente quand ils sont pressurisés avec un gaz condensable. Jessop définit un LEG comme un solvant constitué par le mélange d'un gaz condensable et d'un solvant organique. Cependant, Akien *et al.*[5] mentionnent qu'on devrait être soit plus général soit plus spécifique pour définir les LEGs et ces auteurs proposent cette définition : *un LEG est le mélange d'un gaz condensable avec d'autres composants, de telle sorte qu'il y a au moins deux phases liquides ou une seule phase au-dessus de la courbe de point de bulle mais au-dessous de la composition critique, où les propriétés de(s) phase(s) liquide(s) sont essentiellement différentes de celles à la pression atmosphérique.*

Le gaz plus utilisé comme *expanseur* est actuellement le CO₂, et les LEGs qui utilisent le CO₂ sont alors appelés « Liquides Expansés par du CO₂ » (LECs, ou CXLs en anglais). Dans le présent travail le seul agent expanseur étudié sera le CO₂ et donc les termes LEG ou LEC seront considérés comme synonymes.

2.2.2 Classification des LEGs

En raison de la variété des comportements des liquides quand ils sont expansés par un gaz, Jessop et Subramaniam[1] ont proposé un système de classification basé sur la capacité du liquide de solubiliser le gaz, ici le CO₂ :

- Classe I : Un LEG Classe I est un liquide où le gaz expanseur a une basse solubilité dans le liquide et dont le volume n'augmente pas beaucoup (tel que CO₂+Eau). Les propriétés, à part l'acidité de la phase liquide expansée, ne changent pas beaucoup. Cependant, en utilisant un troisième composant plus soluble dans le CO₂ avec une bonne affinité aussi pour l'eau, on peut obtenir un mélange ternaire qui peut présenter une bonne solubilité globale de CO₂ et voir ses propriétés plus significativement modifiées.

- Classe II : la plupart des solvant organiques communs comme le méthanol et l'acétone, dissolvent le CO₂ pressurisé à tel point que l'expansion produite peut arriver à 2500%[60] et les propriétés sont alors fortement modifiées, notamment la masse volumique.

- Classe III : ce troisième groupe de liquides, tels que les liquides ioniques ou certains polymères liquides, dissolvent une quantité modérée de CO₂ et montrent de grandes variations vis-à-vis de certaines propriétés physiques telles que la viscosité alors que le volume[61] et d'autres propriétés, telles que la polarité, ne changent pas beaucoup.

Le terme *liquide expansé* est appliqué à la phase liquide modifiée avec du CO₂, et des solvants dans les catégories II et III (Figure 2-9). Dans le Tableau 2-8 on peut voir la différence d'expansion volumique par catégorie.

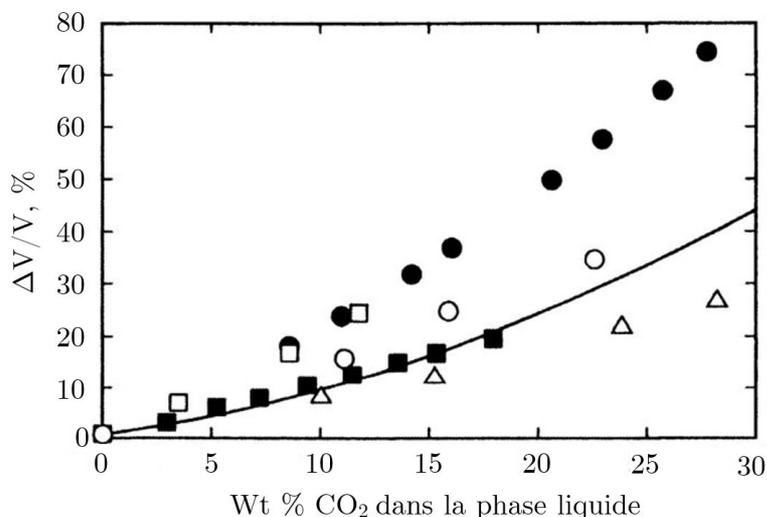


Figure 2-9 : Expansion des liquides, en fonction de la masse de CO₂ solubilisée[1].
 Références : MeCN (Δ), acétate d'éthyle (\bullet), [BMIm][BF₄] (\blacksquare), pétrole (ligne), PPG (\square), et PEG (\circ). Tous les données sont à 313,2 K à l'exception du PPG (318,2 K) et du pétrole (316,2 K).

Catégorie	Solvant	P (MPa)	Expansion		
			Volumétrique (%)	CO ₂ (wt%)	
I	H ₂ O	7,0	na	4,8	2,0
II	MeCN	6,9	387	83	82
	1,4-dioxane	6,9	954	79	89
	DMF	6,9	281	52	65
III	[bmim]BF ₄	7,0	17	15	47
	PEG-400	8,0	25	16	63
	PPG-2700	6,0	25	12	89

Tableau 2-8 : Comparaison des différentes classes de solvants et leur comportement d'expansion avec du CO₂ à 313,2 K. Adapté de la Ref. [1]

2.2.3 Propriétés des LEGs

L'expansion volumique entraîne plusieurs conséquences, spécialement dans la phase liquide, en accord avec Jessop *et al.*[1], qui seront discutées après. Selon les conditions, ces conséquences peuvent être d'intérêt pour plusieurs types de procédés, et les contrôler est un des objectifs principaux du présent travail. Scurto *et al.*[62] ont résumé de façon générale les variations de ces propriétés ; information qui sera nécessaire pour l'analyse de nos systèmes dans les prochains chapitres.

Equilibre des phases et Expansion Volumique

A certaines pressions et températures, l'équilibre entre le liquide et le CO₂ va exister et donc tous les deux, composant liquide et CO₂, vont se partager entre les deux phases : un peu du liquide va se vaporiser dans la phase vapeur et le CO₂ va se solubiliser dans la phase liquide. La courbe d'équilibre Liquide-Vapeur (ELV) typique d'un LEG est présentée dans la Figure 2-10.

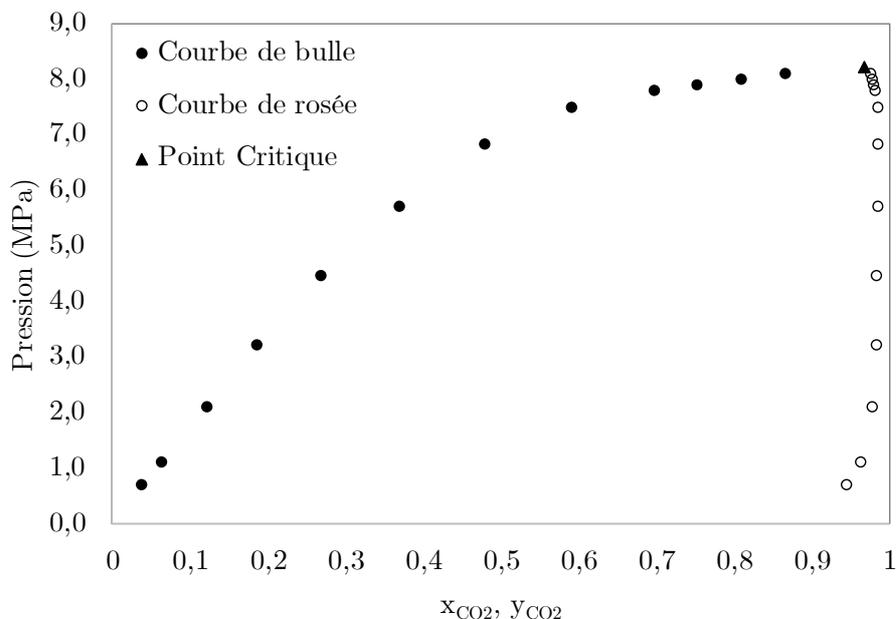


Figure 2-10 : Equilibre liquide-vapeur du méthanol + CO₂ à 313,2 K [63].

La courbe de bulle représente la solubilité du CO₂ dans la phase. Dans un premier temps la solubilité du CO₂ augmente presque linéairement jusqu'à 3,0 MPa, ce qui indique la possibilité d'utiliser des constantes de la Loi de Henry pour calculer la solubilité. Cependant, à partir de ce point, l'augmentation est non-linéaire et se termine au point critique de mélange.

Le point critique du mélange a un intérêt pour les LEGs car il représente le point le plus haut sur le diagramme en dessous duquel on peut travailler avec un LEG avant qu'il ne passe à l'état supercritique. Au-dessus de ce point critique les deux composants sont complètement miscibles. La pression et la composition du point critique de mélange varient avec la température, usuellement aux pressions plus élevées et compositions plus riches dans le composant liquide. Le Tableau 2-9 montre les points critiques de mélange de quelques composants organiques courants avec du CO₂ à différentes températures.

Solvant	Point Critique de Mélange			Référence
	T (K)	P (MPa)	X _{CO2}	
Méthanol	313,2	8,21	0,968	[63]
	323,2	11,14	-	[64]
Propan-2-ol	308,7	7,71	0,986	[65]

Solvant	Point Critique de Mélange			Référence
	T (K)	P (MPa)	X _{CO2}	
Acétone	322,1	9,09	0,943	[65]
	311,9	8,04	0,977	[66]
	332,3	9,58	0,930	[66]
Acétonitrile	323,2	9,30	-	[67]
	333,2	10,4	-	[67]

Tableau 2-9 : Points critiques de mélange pour quelques liquides organiques avec CO₂[62].

A mesure que le CO₂ se dissout dans le liquide, le volume de la phase liquide augmente. L'expansion du méthanol avec du CO₂ est présenté sur la Figure 2-11, issue de Jessop et al.[1]. L'expansion évaluée à partir du volume liquide à pression atmosphérique augmente avec la pression. A mesure que le liquide s'approche au point critique du mélange, l'expansion volumique augmente exponentiellement et devient théoriquement infinie à la pression critique du mélange, 8,24 MPa.

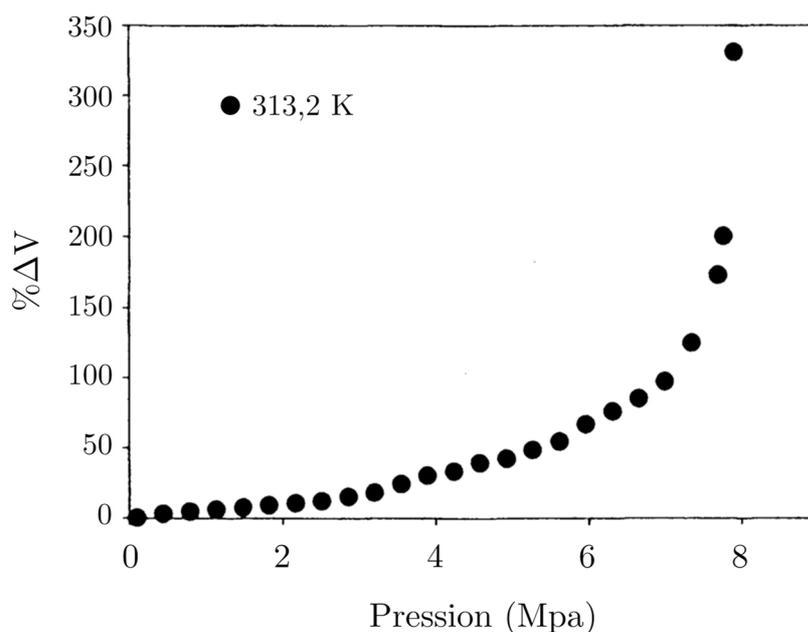


Figure 2-11 : Variation de l'expansion volumique du système méthanol+CO₂ avec la pression à 313,2 K [1].

Propriétés de transport

Comme il a été mentionné, ces propriétés, importantes pour les performances des procédés, sont susceptibles de subir des variations importantes dans les LEGs.

Diffusivité : Sassiati et Mourier[68] ont reporté que les coefficients de diffusion du benzène dans le méthanol expansé par du CO₂ étaient augmentés d'un facteur 4 à 5 avec l'addition du CO₂. Eckert *et al.*[59] ont montré expérimentalement que tous les solutés présentent une **augmentation de leur diffusivité** quand la proportion de CO₂ dans la

phase liquide augmente. La diffusivité mutuelle du benzène dans un mélange méthanol + CO₂ à 313,2 K et 15,0 MPa est présentée dans la Figure 2-12.

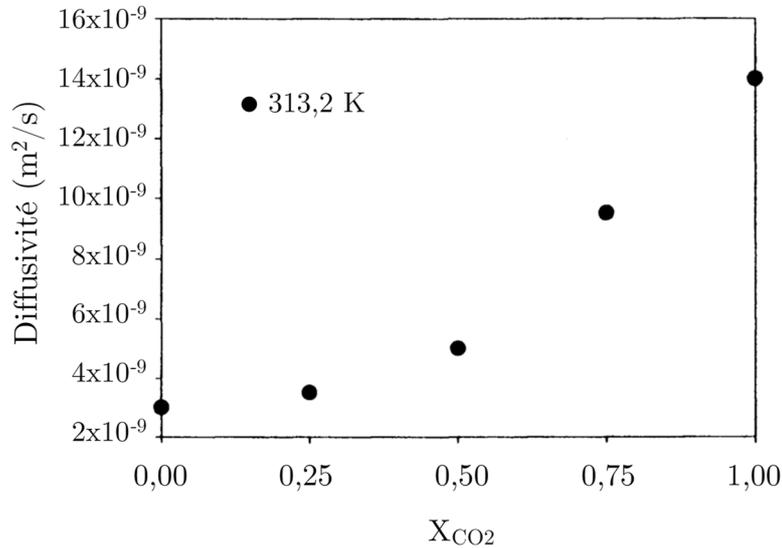


Figure 2-12 : Diffusivité du benzène dans le système méthanol+CO₂ à 40°C et 150 bar[69].

Viscosité : Kho *et al.*[70] ont mesuré les viscosités des solvants fluorés expansés par du CO₂ en utilisant un viscosimètre électromagnétique. Entre 298,2 et 308,2 K et à des pressions entre 0,8 et 7,2 MPa, ils ont reporté une **diminution de la viscosité** d'un facteur 5 (Figure 2-13).

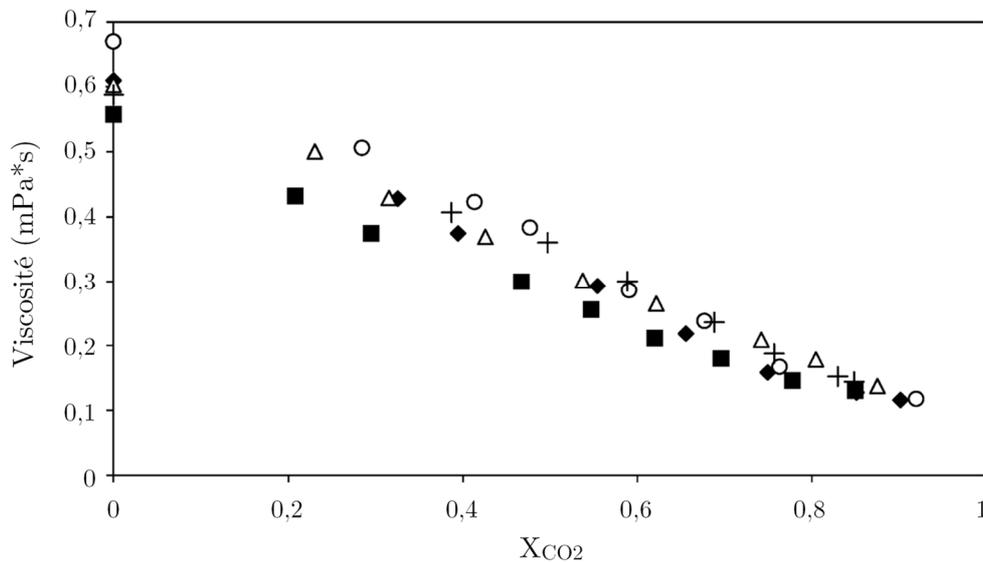


Figure 2-13 : Diminution de la viscosité du méthoxyonafluorobutane (MNB) à 298K (◆), 308K (■) ; éthoxyonafluorobutane (ENB) à 298K (△) ; 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentane (DFP) à 298K (+) ; et perfluorohexane (PHF) à 298,2 K (○), expansés par du CO₂ [70].

Cette baisse de la viscosité est en cohérence avec l'augmentation de la diffusivité (D) observé dans la Figure 2-12, comme l'indique la relation de Stokes-Einstein (Équation 2.2) qui établit une proportionnalité inverse entre ces deux propriétés. Elles sont les principales caractéristiques dont l'amélioration va permettre de mettre en œuvre des procédés plus efficaces, que ce soit pour réaliser des réactions chimiques ou générer des particules.

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi r \mu} \quad (2.2)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, r est le rayon de la particule et μ est la viscosité dynamique.

Autres Propriétés

Tension Interfaciale : la tension interfaciale de certains liquides s'avère aussi dramatiquement **réduite par la dissolution de gaz**. Hsu *et al.*[71] ont utilisé une technique de chute pendulaire pour mesurer la tension superficielle des mélanges CO_2 + n-butane dans la plage de 318,2 à 378,2 K jusqu'à 8,0 MPa. À une température donnée, la tension superficielle diminue jusqu'à 2 ordres de grandeur avec une fraction molaire croissante de CO_2 dans la phase liquide.

Conductivité électrique : conséquence de la diminution de la viscosité lors de l'expansion avec un gaz, la mobilité ionique a été augmentée et donc **la conductivité électrique** est aussi **augmenté** dans certaines solutions d'électrolytes visqueux et ILs, tel que montré par Kanakubo *et al.*[72].

Acidité : Malgré sa faible solubilité, **le CO_2 peut abaisser significativement le pH de la phase liquide, jusqu' à $\text{pH} = 2,84$** [73] lorsqu'il est dissous dans l'eau ou certains alcools. Ceci est expliqué par la formation *in situ* d'acide carbonique, qui peut cependant être avantageuse ou désavantageuse, en fonction de l'application visée[74].

Polarité et liaison hydrogène

Comme déjà mentionné dans la Section 2.1.2, la classification des solvants, et plus précisément la détermination de la polarité, a constitué un travail important pour de nombreux chercheurs[15]. Il n'existe cependant pas de définition unique ou une seule façon de mesurer la polarité d'un système, soit un composant pur ou un mélange. Katritzky *et al.*[19] ont listé plus de 180 échelles de polarité incluant mesures solvatochromiques, d'équilibre, cinétiques et autres. Cependant, selon la nature du système et les applications visées, on peut utiliser préférentiellement certaines échelles ou propriétés pour classifier et juger de la polarité des solvants. Il peut s'agir du moment dipolaire, de la permittivité relative ou des paramètres solvatochromiques.

La permittivité relative, aussi appelée constante diélectrique, a été mesurée par Roškar *et al.*[75] pour le système CO_2 +méthanol à 308,2 K, et les données sont présentées

dans la Figure 2-14. Entre les conditions ambiantes ($x_{CO_2}=0$) et 40 bar environ ($x_{CO_2}=0,214$), la permittivité présente un très faible changement. Cependant, à des pressions plus élevées, elle diminue drastiquement d'un ordre de grandeur à 7,6 MPa ($x_{CO_2}=0,233$). Ce comportement impact la capacité de stabiliser les composant chargés ou polaires.

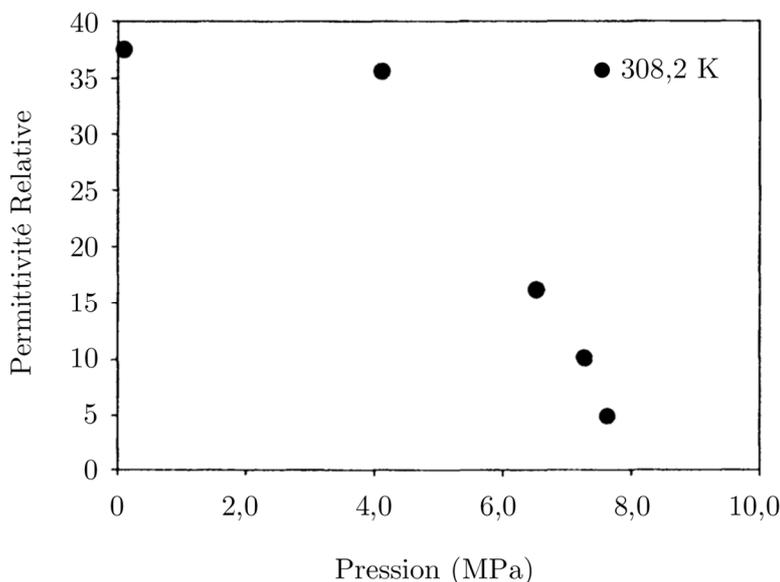


Figure 2-14 : Permittivité relative pour le système méthanol+CO₂, [75].

Solvatochromisme et Paramètres de Kamlet-Taft : même si plusieurs phénomènes physiques et chimiques sont liés au moment dipolaire ou à la permittivité, souvent **ils ne représentent pas les différents aspects de la polarité**. Par contre, les paramètres de Kamlet-Taft (KT) peuvent séparer la nature polaire des composants en acidité (α), basicité (β), et dipolarité/polarisabilité (π^*) [10]. Pour un composé, ces paramètres prennent des valeurs arbitraires en accord avec sa structure moléculaire et sa capacité de donner ou accepter des liaisons hydrogène. Dans le Tableau 2-10 (issu de [62]) les paramètres KT de quelques composants organiques sont donnés comme exemple.

Solvant	Paramètres KT			Référence
	α	β	π^*	
Méthanol	0,91	0,63	0,70	[76]
Acétone	0,11	0,52	0,72	[76]
Acétonitrile	0,23	0,38	0,79	[76]
n-Hexane	0,00	0,00	-0,11	[15]
CO ₂ ^(a)	0 à 0,195	-0,14 à 0,09	-0,01 à 0,1	[77], [78]

Tableau 2-10 : Paramètres KT de quelques solvants organiques et du CO₂ [62].

L'acidité ou paramètre α est une mesure de la capacité à donner un proton dans des liaisons hydrogène solvant-soluté ou d'accepter électrons. La basicité ou paramètre β est une mesure de la capacité à accepter un proton dans des liaisons hydrogène solvant-soluté

ou de donner des électrons. La Figure 2-15 montre l'effet de la pression sur les paramètres α et β du système CO₂+méthanol à 308,2 K. Comme on peut le voir, l'acidité α diminue très faiblement jusqu'à 7,0 MPa environ et la basicité β diminue faiblement jusqu'à 5,5 MPa et ensuite elle subit une chute au fur et à mesure que le mélange s'approche du point critique.

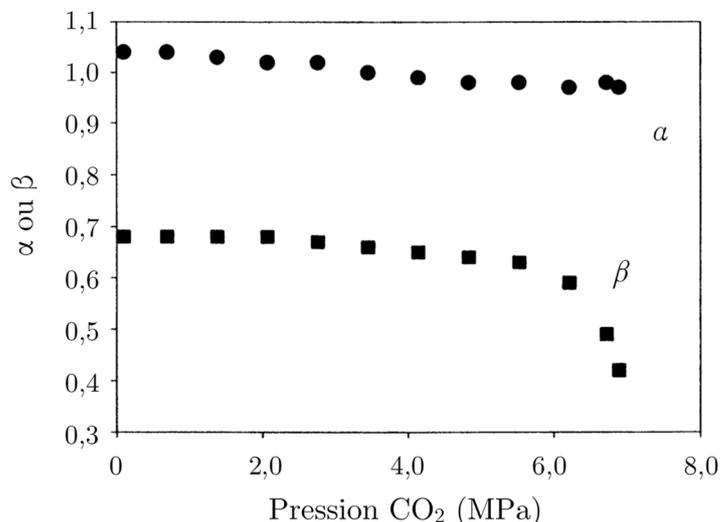


Figure 2-15 : α et β paramètres dans le système CO₂+méthanol à 308,2 K [79].

La dipolarité/polarisabilité, ou paramètre π^* , est une mesure de la capacité du solvant à stabiliser une charge ou dipôle. Ce paramètre prend la valeur 1 pour le DMSO et 0 pour le cyclohexane[10]. Le paramètre π^* des solvants de Classe II diminue très significativement avec une augmentation de la pression de CO₂, à tel point que la polarité du solvant devient comparable à celle du CO₂. Le paramètre π^* du CO₂ supercritique (scCO₂) à 313,2 K varie de -0.05 à +0.15 en fonction de la masse volumique[80]. Dans la Figure 2-16 on peut observer l'évolution avec la pression du paramètre π^* dans un mélange CO₂-méthanol à 308,2 K en conséquence de l'augmentation de la quantité de CO₂ dans la phase liquide expansée.

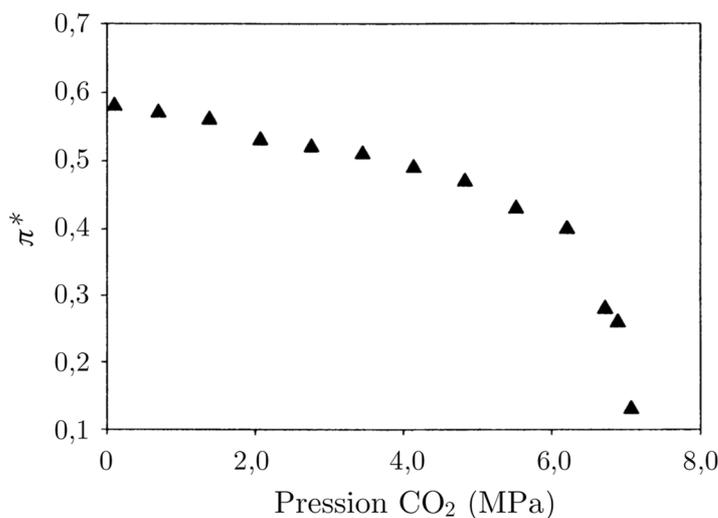


Figure 2-16 : Paramètre- π^* du mélange CO₂-méthanol à 35 °C adaptée de [79].

Comme on peut l'observer sur la Figure 2-16, le paramètre- π^* diminue modérément jusqu'à 6,0 Mpa environ et ensuite subit une baisse significative aux alentours de la zone critique. Ce comportement joue un rôle clé dans la stabilisation et solubilisation de solutés, que ce soient des réactifs, des intermédiaires ou des produits. **Ce sera de ce fait le paramètre plus important dans ce travail pour caractériser les solvants biosourcés expansés avec du CO₂** puisque l'objectif est d'évaluer la performance de ces systèmes pour diverses applications.

Température de fusion

On a constaté depuis longtemps que la température de fusion T_f des solvants organiques est abaissée par la présence d'un gaz comprimé dissous, tant que la température n'est pas trop éloignée au-dessus de la température critique du gaz. Les composés organiques qui sont affectés incluent les composés organiques simples, les liquides ioniques[81], les lipides[82], et les polymères[83]. Cette diminution permet l'utilisation des solvants avec des températures de fusion relativement élevées (*i.e.* le carbonate d'éthylène, $T_f = 314$ K) dans des réactions qui nécessitent une température faible.

2.3 Modélisation de la phase expansée

La prédiction des propriétés physico-chimiques nécessaire pour la mise en œuvre de procédés est un outil très utile car dans certains cas, les expériences ne sont pas techniquement possibles, ou sont trop dangereuses, ou trop coûteuses. Dans ces cas, les approches basées sur la modélisation moléculaire sont un complément utile car elles peuvent remplacer, provoquer et expliquer une expérience ou un comportement physico-chimique. Dans d'autres cas, la modélisation permet de prédire le comportement d'un système en l'absence de toute donnée expérimentale.

La simulation moléculaire est un moyen de caractérisation d'un système physique à côté des approches empiriques et des approches théoriques. Comme les approches théoriques, elle s'appuie sur une représentation modèle du système physique. Mais en fait, la simulation moléculaire se comporte de façon analogue à une expérience numérique dans la mesure où on réalise une observation statistique d'un phénomène se déroulant dans le milieu expérimental choisi. Comme toute expérience, la qualité de son résultat va être influencé par plusieurs facteurs, qui ont trait aux conditions expérimentales, aux capteurs et à l'observation expérimentale.

En premier, la préparation de l'expérience numérique suppose de choisir d'une part un ensemble de conditions expérimentales sous la forme d'un ensemble statistique fixant certaines variables d'état thermodynamiques et laissant fluctuer les autres ; et d'autre part une taille de boîte de simulation ; même si en mécanique quantique on peut étudier des molécules dans le vide. La boîte de simulation contient des molécules et représente généralement une phase continue en lui appliquant des conditions périodiques aux frontières de la boîte. La taille de la boîte, les effets de bord si des forces sont imposées, sont des facteurs à prendre en considération.

En deuxième, la description des interactions entre les éléments constitutifs du milieu s'apparente à un capteur d'interaction énergétique. On distinguera les descriptions quantiques s'intéressant aux interactions entre électrons et noyaux atomiques et celles de mécanique moléculaires qui sont appelées des champs de forces et s'intéressent aux centres atomiques ou aux barycentres de groupes atomiques. Elles additionnent des interactions intramoléculaires et des interactions intermoléculaires de type van der Waals, éventuellement complétées par des interactions électrostatiques avec des moments polaires et des charges ponctuelles approximatives.

En troisième, l'observation des fluctuations des variables non imposées par l'ensemble statistique choisi, nécessite un échantillonnage statistique, principalement par dynamique moléculaire ou par méthode de Monte Carlo, permettant respectivement de réaliser une moyenne sur une trajectoire temporelle de n pas de temps dt ou une moyenne d'ensemble de configurations aléatoires. Pour la dynamique moléculaire, le choix du pas de temps, le nombre de pas de temps (et donc de configurations) l'algorithme d'intégration de la trajectoire sont des paramètres importants.

Sur la Figure 2-17, on peut voir que les méthodes de simulation accessibles actuellement, s'étendent de la dynamique moléculaire *ab initio* (quantique), très précise mais très coûteuse en temps de calcul, aux modèles de continuum, très efficaces mais peu précis, et comprennent également les méthodes de réseau stochastique. Parmi ces dernières, nous trouvons la dynamique moléculaire atomistique et la simulation de Monte Carlo suivie d'une dynamique moléculaire à grains grossiers. Les méthodes d'échantillonnage avancées,

les « techniques des événements rares », permettent d'échantillonner des processus lents sur de longues échelles de temps. Les méthodes hybrides multi-échelles permettent de se déplacer en diagonale dans le sens des grandes échelles de longueur.

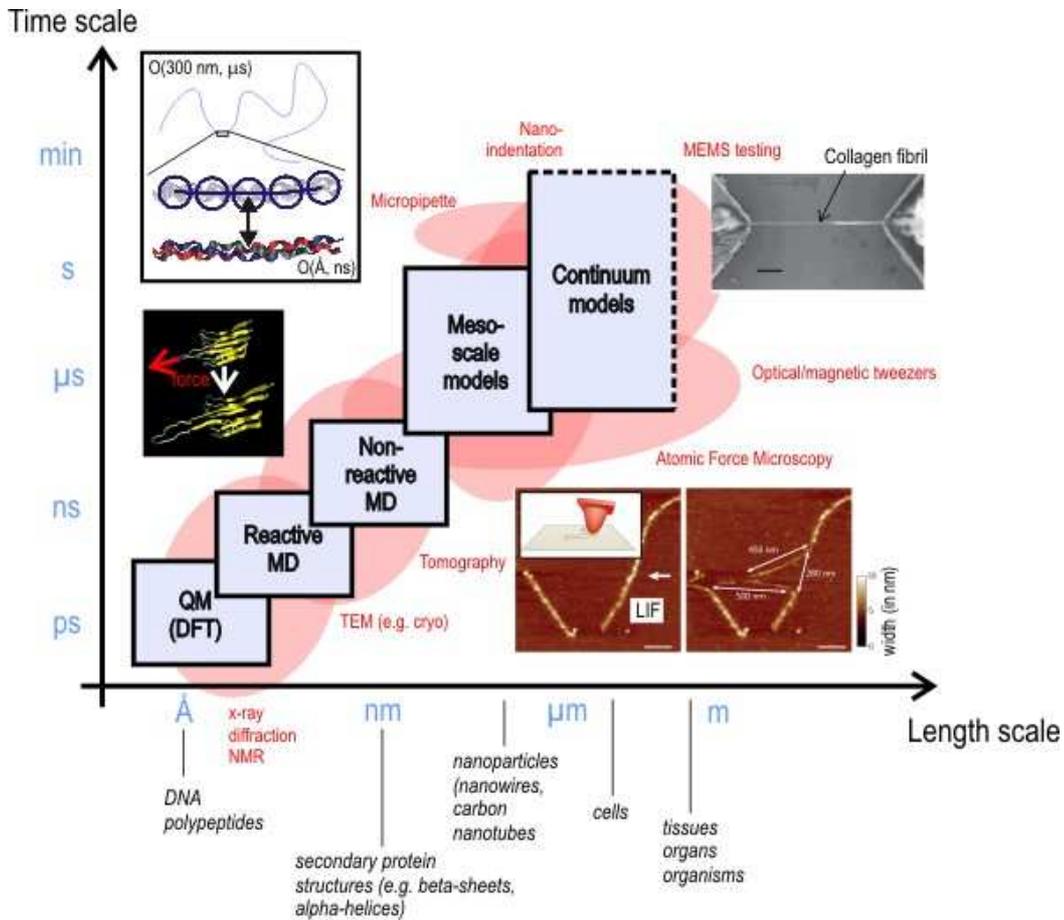


Figure 2-17 : Graphique schématique d'échelles de longueur et de temps [71].

Plusieurs études numériques cherchent à reproduire le mécanisme d'expansion. Par exemple Shukla *et al.*[84] ont eu pour objet le mécanisme d'expansion des LEGs au travers de la simulation de la région cybotactique (qui décrit la région autour des molécules de solutés, ou cosphère). La dynamique rotationnelle[85] et des propriétés d'équilibre et propriétés de transport[4], [86]–[88] ont été également étudiés à l'aide des méthodes numériques. Avec l'amélioration des techniques, de la précision et de la puissance de calcul, l'application de ces méthodes est de plus en plus étendue dans le monde de la recherche.

2.3.1 La Mécanique statistique

L'état thermodynamique d'un système est généralement défini par un petit ensemble de paramètres, par exemple, la température, T , la pression, P et le nombre de particules, N . D'autres propriétés thermodynamiques peuvent être dérivées des équations d'état et d'autres équations thermodynamiques fondamentales [89].

Les différents Ensembles statistiques utilisés

Il existe différents ensembles statistiques[90] :

- l'Ensemble microcanonique (NVE) : L'état thermodynamique est caractérisé par un nombre fixe d'atomes, N , un volume fixe, V , et une énergie fixe, E . Cela correspond à un système isolé.

- l'Ensemble canonique (NVT) : Il s'agit d'une collection de tous les systèmes dont l'état thermodynamique est caractérisé par un nombre fixe d'atomes, N , un volume fixe, V , et une température fixe, T .

- l'Ensemble Isobare-Isotherme (NPT) : Cet ensemble est caractérisé par un nombre fixe d'atomes, N , une pression fixe, P , et une température fixe, T .

- l'Ensemble Grand Canonique (μVT) : L'état thermodynamique de cet ensemble est caractérisé par un potentiel chimique fixe, μ , un volume fixe, V , et une température fixe, T . [91].

Pour chaque ensemble les grandeurs non fixées vont fluctuer et ce sont elles qui seront calculées par une moyenne sur l'ensemble des configurations générées par une méthode d'échantillonnage.

L'hypothèse ergodique

À une grandeur physique mesurable correspond une fonction sur l'espace des phases qui à chaque point, correspondant à un état du système, associe une valeur. On notera f cette fonction. Il existe deux valeurs moyennes distinctes pour cette grandeur. On peut faire une *moyenne temporelle* en faisant la moyenne d'une série de mesures effectuées sur un temps suffisamment long. Mathématiquement on la représente par la limite (si elle existe) :

$$\overline{f(x_0)} = \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} f(\phi^k(x_0)) \quad (2.3)$$

où ϕ^k est le flot hamiltonien (groupe continue à des valeurs que prends x dans le temps) de k . Cette valeur moyenne dépend a priori de la condition initiale x_0 .

On peut également définir la *moyenne d'ensemble* de f , ou moyenne microcanonique, par :

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\mu(X)} \int_X f d\mu \quad (2.4)$$

La moyenne spatiale et la moyenne temporelle n'ont a priori pas de raison d'être égales. L'hypothèse ergodique consiste à supposer qu'elles le sont :

$$\bar{X} = \langle X \rangle_{temps} = \langle X \rangle_{ensemble} \quad (2.5)$$

La moyenne temporelle pourra être obtenue par dynamique moléculaire et la moyenne pourra être obtenu par une méthode de Monte Carlo.

L'état mécanique ou microscopique d'un système est défini par les positions atomiques, q , et la quantité de mouvement, p ; ceux-ci peuvent également être considérés comme des coordonnées dans un espace multidimensionnel appelé espace de phase. Pour un système de N particules, cet espace a des dimensions $6N$. Un seul point dans l'espace de phase, décrit l'état du système. Un ensemble est une collection de tous les systèmes possibles qui ont des états microscopiques différents (appelés configurations) mais qui ont un état macroscopique ou thermodynamique identique. Une simulation de dynamique moléculaire génère une séquence de points dans l'espace des phases en fonction du temps ; ces points appartiennent au même ensemble et correspondent aux différentes conformations du système et à leurs la quantité de mouvement respectifs.

Ayant choisi la dynamique moléculaire comme méthode d'échantillonnage, nous détaillons maintenant quelques-uns des points techniques qui seront important pour comprendre et discuter les résultats des Chapitres 6 et 7 : principe de la méthode de dynamique moléculaire, algorithmes d'intégration, champs de forces. Nous invitons le lecteur à approfondir le sujet de la simulation moléculaire par la lecture d'ouvrages spécialisés [90]–[92].

2.3.2 La Dynamique Moléculaire

Introduction

La méthode de dynamique moléculaire a été introduite par Alder et Wainwright à la fin des années 1950 [93], [94] pour étudier les interactions entre sphères dures. Beaucoup d'idées importantes concernant le comportement des liquides simples ont émergé de leurs travaux. Le prochain grand pas eut lieu en 1964, lorsque Rahman effectua la première simulation en utilisant un potentiel réel pour l'argon liquide [95]. La première simulation de dynamique moléculaire d'un système réel a été faite par Rahman et Stillinger en 1974 et concernait la simulation d'eau liquide [96]. Les premières simulations de protéines sont apparues en 1977 avec la simulation de l'inhibiteur de la trypsine pancréatique bovine (BPTI)[97]. Aujourd'hui, dans la littérature, on trouve couramment des simulations de dynamique moléculaire de protéines solvatées, de complexes protéine-ADN ainsi que des systèmes lipidiques abordant divers problèmes, y compris la thermodynamique de la liaison du ligand et le repliement de petites protéines. Le nombre de techniques de simulation a considérablement augmenté ; il existe maintenant de nombreuses techniques spécialisées pour des problèmes particuliers, y compris des simulations mixtes de mécanique quantique/classique, qui sont utilisées pour étudier les réactions enzymatiques dans le contexte de la protéine complète. Les techniques de simulation de dynamique moléculaire sont largement utilisées dans des procédures expérimentales telles que la cristallographie aux rayons X et la détermination de la structure RMN.

La méthode de simulation de dynamique moléculaire est basée sur la deuxième loi de Newton ou l'équation fondamentale du mouvement, $F = m * a$, où "F" est la force exercée sur la particule, "m" est sa masse et "a" est son accélération. De la connaissance

de la force sur chaque atome, il est possible de déterminer l'accélération de chaque atome dans le système. L'intégration des équations du mouvement donne alors une trajectoire qui décrit les positions, les vitesses et les accélérations des particules en fonction du temps. A partir de cette trajectoire, les valeurs moyennes des propriétés peuvent être déterminées. La méthode est déterministe ; une fois que les positions et les vitesses de chaque atome sont connues, l'état du système peut être prédit à tout moment dans le futur ou dans le passé. Les simulations de dynamique moléculaire peuvent prendre du temps et être coûteuses en calcul. Cependant, les ordinateurs deviennent plus rapides et moins chers et des simulations de protéines solvatées ont pu être calculées jusqu'à l'échelle de temps de la nanoseconde et des simulations jusqu'à quelques millisecondes ont été rapportées [91].

En combinant les expressions dérivées de Newton pour la vitesse, nous obtenons la relation suivante qui donne la valeur de \vec{x} à l'instant t en fonction de l'accélération, \vec{a} , la position initiale, \vec{x}_0 , et la vitesse initiale, \vec{v}_0 . [98].

$$\vec{x} = \frac{1}{2} * \vec{a} * t^2 + \vec{v}_0 * t + \vec{x}_0 \quad (2.6)$$

L'accélération est donnée comme la dérivée de l'énergie potentielle par rapport à la position, r ; l'énergie potentielle étant calculée par un champ de force dépendant de la position (voir Section 2.3.4).

$$\vec{a} = -\frac{1}{m} \frac{dE}{dr} \quad (2.7)$$

Par conséquent, pour calculer une trajectoire, il suffit de connaître les positions initiales des atomes, une distribution initiale des vitesses, et l'évolution du gradient de la fonction d'énergie potentielle. Les équations du mouvement sont déterministes, par exemple, les positions et les vitesses à l'instant zéro déterminent les positions et les vitesses à tous les autres instants, t . Les positions initiales peuvent être obtenues à partir de structures expérimentales, telles que la structure cristalline aux rayons X de la protéine ou la structure de la solution déterminée par spectroscopie RMN.

La distribution initiale des vitesses est habituellement déterminée à partir d'une distribution aléatoire avec des amplitudes conformes à la température requise et corrigée de sorte qu'il n'y a pas de quantité de mouvement (élan) global, c'est-à-dire :

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = 0 \quad (2.8)$$

Les vitesses \vec{v}_i sont souvent choisies aléatoirement à partir d'une distribution de Maxwell-Boltzmann ou Gaussienne à une température donnée, ce qui donne la probabilité qu'un atome i ait une vitesse v_x dans la direction x à une température T . (voir [90] chapitre 5.7.2)

$$p(v_{ix}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T} \right] \quad (2.9)$$

La température peut être calculée à partir des vitesses en utilisant la relation :

$$T = \frac{1}{(3N)} \sum_{i=1}^N \frac{\overline{\|p_i\|^2}}{2m_i} \quad (2.10)$$

où N est le nombre d'atomes dans le système.

Finalement, la pression peut être calculée à partir de l'équation du viriel :

$$P = \frac{k_B T N}{V} + \frac{1}{Vd} \overline{\sum_{i < j} f_{ij} r_{ij}} \quad (2.11)$$

où p est la pression, T est la température, V est le volume et k_B est la constante de Boltzmann. Dans cette équation, on peut reconnaître une contribution de gaz idéale, et un second terme dû au viriel. Le surligne est une moyenne, qui serait une moyenne temporelle en dynamique moléculaire, ou une moyenne d'ensemble à Monte Carlo ; d est la dimension du système (3 dans le monde "réel"), f_{ij} est la force sur la particule i exercée par la particule j , et r_{ij} est le vecteur allant de i à j : $r_{ij} = r_j - r_i$.

2.3.3 Les Algorithmes d'Intégration

L'énergie potentielle est une fonction des positions atomiques ($3N$) de tous les atomes du système. En raison de la nature compliquée de cette fonction, il n'y a pas de solution analytique aux équations du mouvement ; elles doivent être résolues par des méthodes numériques.

De nombreux algorithmes numériques ont donc été développés pour intégrer les équations du mouvement. Certains d'entre eux ici sont donnés ci-dessous.

- l'algorithme de Verlet
- l'algorithme Leap-Frog
- l'algorithme Velocity-Verlet
- L'algorithme de Beeman

Les critères de choix de l'algorithme sont importants et sont les suivants :

- L'algorithme doit conserver l'énergie et la quantité de mouvement.
- L'algorithme doit être efficace sur le plan informatique
- L'algorithme doit permettre une période d'intégration longue.

Tous les algorithmes d'intégration supposent que les variations des positions, des vitesses et des accélérations peuvent être approximées par un développement en série de Taylor

$$\begin{aligned}r(t + \delta t) &= r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 + \dots \\v(t + \delta t) &= v(t) + a(t)\delta t + \frac{1}{2}b(t)\delta t^2 + \dots \\a(t + \delta t) &= a(t) + b(t)\delta t + \dots\end{aligned}\tag{ 2.12 }$$

Où r est la position, v est la vitesse (la dérivée première par rapport au temps), a est l'accélération (la dérivée seconde par rapport au temps), etc. (voir [91] chapitre 1.10.1)

L'algorithme de Verlet

Pour dériver l'algorithme de Verlet, on peut écrire

$$\begin{aligned}r(t + \delta t) &= r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 \\r(t - \delta t) &= r(t) - v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 + \dots\end{aligned}\tag{ 2.13 }$$

En additionnant ces deux équations, on obtient

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + a(t)\delta t^2\tag{ 2.14 }$$

L'algorithme de Verlet utilise les positions et les accélérations à l'instant t et les positions à partir du temps $t - \delta t$ pour calculer de nouvelles positions à l'instant $t + \delta t$. L'algorithme de Verlet n'utilise aucune vitesse explicite. Les avantages de l'algorithme de Verlet sont, i) il est simple, et ii) les besoins de stockage sont modestes. L'inconvénient est que l'algorithme est de précision modérée [90].

2.3.4 Les Champs de Force conventionnels

Dans le contexte de la modélisation moléculaire, un champ de force (un cas particulier de fonctions énergétiques ou potentiels interatomiques, à ne pas confondre avec le champ de force en physique classique) se réfère à la forme fonctionnelle et aux jeux de paramètres utilisés pour calculer l'énergie potentielle d'un système d'atomes ou particules grossières en simulations de mécanique moléculaire et de dynamique moléculaire. Les paramètres des fonctions énergétiques peuvent être déduits du travail expérimental et des calculs de la mécanique quantique.

Les objectifs des champs de force classiques (semi-empiriques) sont de définir des fonctions énergétiques potentielles empiriques $V(r)$ pour modéliser les interactions moléculaires.

Ces fonctions doivent être différentiables pour calculer les forces agissant sur chaque atome : $F = -\nabla V(r)$ qui apparaissent dans l'équation de Newton de la dynamique moléculaire.

Implémentation de fonctions énergétiques potentielles classiques

1. Les formes fonctionnelles théoriques sont dérivées pour l'énergie potentielle $V(r)$.
2. La définition des types d'atomes qui diffèrent par leur nombre atomique et leur environnement chimique, par exemple les atomes de carbone dans C=O ou C-C sont de types différents.
3. Les paramètres décrivant les propriétés expérimentales peuvent être déterminés de manière à reproduire les interactions entre les différents types d'atomes en ajustant les procédures :

- enthalpies expérimentales (champ de force CHARMM)
- énergies libres expérimentales (champs de force GROMOS, AMBER).

La fonction d'énergie potentielle CHARMM

D'après Brooks *et al.*[99], l'énergie, E du champ de force CHARMM est une fonction des positions atomiques, r , de tous les atomes du système, celles-ci sont généralement exprimées en termes de coordonnées cartésiennes. La valeur de l'énergie est calculée en tant que somme des termes internes, ou liés, E_{bonded} , qui décrivent les contraintes, les angles et les rotations des liaisons dans une molécule, et une somme de termes externes ou non-liés, $E_{non-bonded}$. Ces termes représentent les interactions entre des atomes non liés ou des atomes séparés par 3 liaisons covalentes ou plus.

$$V(r) = E_{bonded} + E_{non-bonded} \quad (2.15)$$

a) Interactions intramoléculaires :

Le terme E_{bonded} est une somme de trois termes :

$$E_{bonded} = E_{bond} + E_{angle} + E_{dihedral} + E_{improper} \quad (2.16)$$

Ce qui correspond à trois types de mouvements d'atomes.

Forces / Energie

Dans un seul atome, l'énergie peut être influencée par des interactions liées ou non liées à d'autres atomes / molécules. Dans les paires 1,4 nous pouvons trouver la prochaine énergie / forces affectant la particule observée :

Liaisons

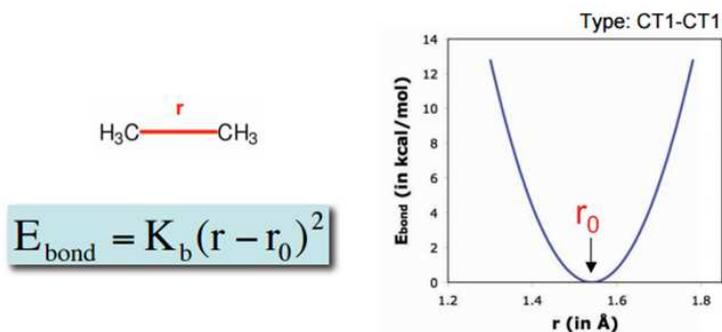


Figure 2-18 : (paire 1,2) Energie de liaison pour liaisons covalents [99]

Angles

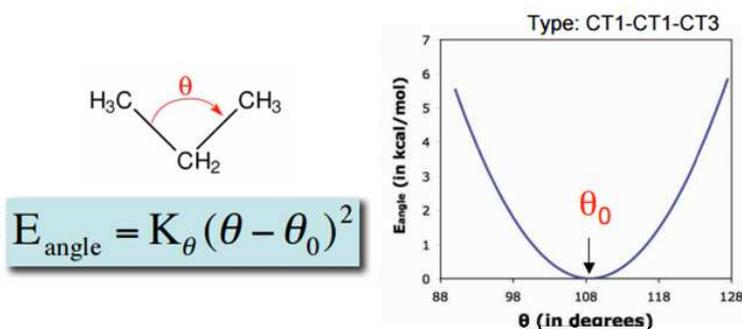


Figure 2-19 : (paire 1,2) Energie d'angle pour liaisons covalents [99]

Angles Dièdres

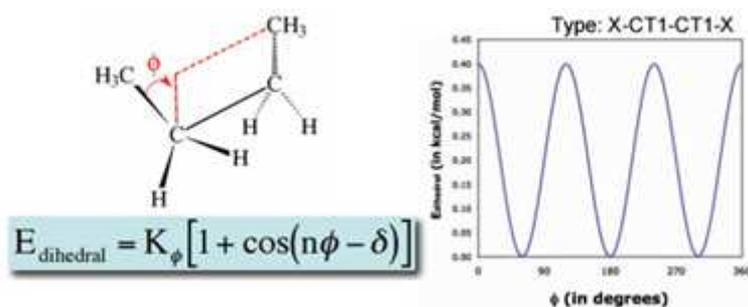


Figure 2-20 : (paire 1,4) Energie d'angles dièdres [99]

Angles dièdres impropres

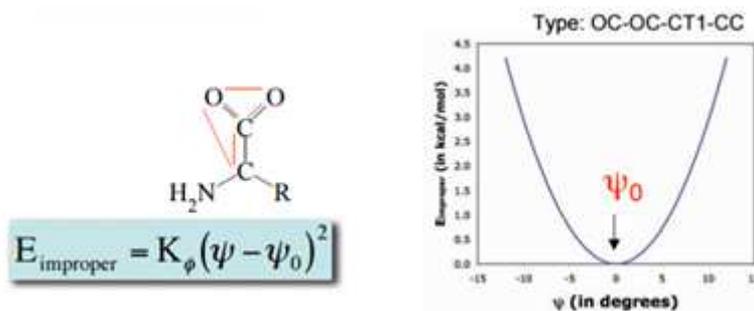


Figure 2-21 : (paire 1,4) Energies d'angles impropres [99]

b) Interactions intermoléculaires :

Le terme d'énergie représentant la contribution des interactions non-liées dans la fonction potentielle CHARMM a deux composantes, l'énergie d'interaction de Van der Waals et l'énergie d'interaction électrostatique. Certaines autres fonctions potentielles comprennent également un terme supplémentaire pour tenir compte des liaisons hydrogène. Dans la fonction d'énergie potentielle CHARMM, ces interactions sont expliquées par les interactions électrostatiques et Van der Waals.

$$E_{non-bonded} = E_{van-der-Waals} + E_{electrostatic} \quad (2.17)$$

L'interaction de van der Waals entre deux atomes résulte d'un équilibre entre forces répulsives et forces attractives. La force répulsive se manifeste à de courtes distances où l'interaction des nuages électroniques est forte. La force d'attraction a une triple origine. Le terme de London, également appelée force de dispersion, résulte des fluctuations de la distribution des charges dans les nuages d'électrons. La fluctuation de la distribution des électrons sur un atome ou des molécules donne naissance à un dipôle instantané qui, à son tour, induit un dipôle dans un second atome ou une molécule donnant lieu à une interaction attractive. Chacun de ces deux effets est égal à zéro à la distance atomique infinie r et devient significatif à mesure que la distance diminue. Les deux autres contributions sont celle liée à la polarisation des distributions de charge (terme de Debye) et celle liée aux interactions entre dipôles mobiles (terme de Keesom). L'interaction attractive agit à plus longue portée que la répulsion, mais lorsque la distance devient courte, l'interaction répulsive devient dominante. Cela donne lieu à un minimum dans l'énergie. Le positionnement des atomes aux distances optimales stabilise le système. La valeur de l'énergie au minimum E^* et la séparation optimale des atomes r^* (qui est approximativement égale à la somme des rayons de Van der Waals des atomes) dépendent du type chimique de ces atomes [91].

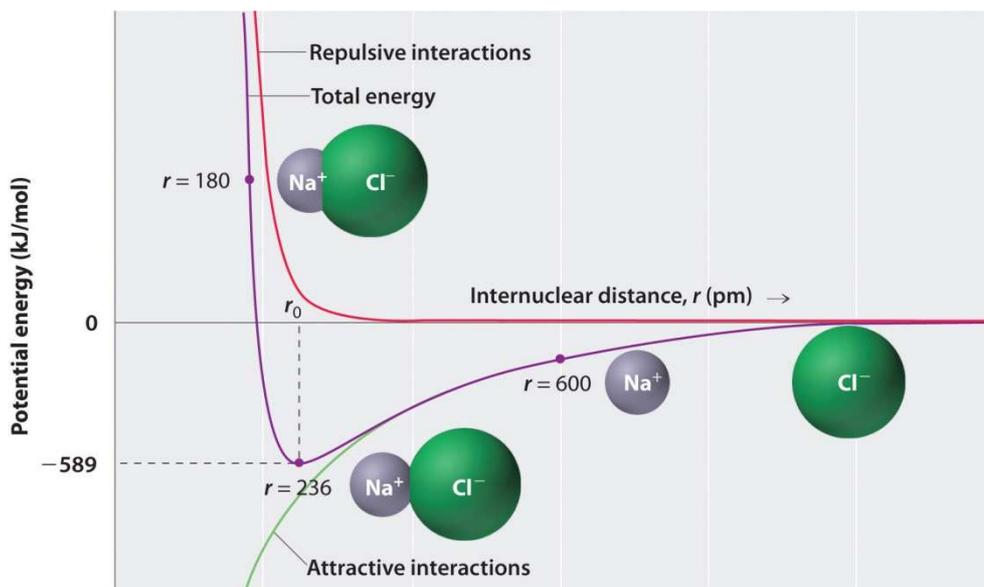


Figure 2-22 : Tracé de l'énergie potentielle par rapport à la distance internucléaire pour l'interaction entre un ion Na^+ gazeux et un ion Cl^- gazeux [100]

L'interaction de van der Waals est le plus souvent modélisée en utilisant le potentiel de Lennard-Jones 12-6 qui exprime l'énergie d'interaction en utilisant les constantes dépendantes de type atome A et C. Les valeurs de A et C peuvent être déterminées par diverses méthodes, comme distances de liaison dans les cristaux et les mesures de diffusion en phase gazeuse.

$$E_{\text{van-der-Waals}} = \sum_{\text{non-bonded pairs}} \left(\frac{A_{ik}}{r_{ik}^{12}} - \frac{C_{ik}}{r_{ik}^6} \right) \quad (2.18)$$

Les interactions de van der Waals sont l'une des plus importantes pour la stabilité des macromolécules biologiques.

L'interaction électrostatique entre une paire d'atomes est représentée par le potentiel de Coulomb ; D est la fonction diélectrique effective pour le milieu et r est la distance entre deux atomes ayant des charges q_i et q_k .

$$E_{\text{electrostatic}} = \sum_{\text{non-bonded pairs}} \frac{q_i q_k}{D r_{ik}} \quad (2.19)$$

Ayant une forme fonctionnelle en $1/r$, $E_{\text{electrostatic}}$ agit à longue distance comparé à $E_{\text{van-der-Waals}}$.

La fonction d'énergie potentielle empirique est différentiable par rapport aux coordonnées atomiques ; ceci donne la valeur et la direction de la force agissant sur un atome et ainsi elle peut être utilisée dans une simulation de dynamique moléculaire.

La fonction de potentiel empirique a plusieurs limitations, ce qui entraîne des inexactitudes dans l'énergie potentielle calculée.

Une limitation est due à l'ensemble fixe de types d'atomes employés lors de la détermination des paramètres pour le champ de force. Des types atomiques sont utilisés pour définir un atome dans une situation de liaison particulière, par exemple un atome de carbone aliphatique dans une situation de liaison sp^3 a des propriétés différentes de celles d'un atome de carbone trouvé dans un anneau aromatique. Au lieu de présenter chaque atome dans la molécule comme unique, décrit par un ensemble unique de paramètres, il y a une certaine quantité de groupement afin de minimiser le nombre de types d'atomes. Cela peut entraîner des erreurs spécifiques pour chaque type. Les propriétés de certains atomes, comme les atomes de carbone ou d'hydrogène aliphatiques, sont moins sensibles à leur environnement et un seul ensemble de paramètres peut très bien fonctionner, alors que d'autres atomes comme l'oxygène et l'azote sont beaucoup plus influencés par leurs atomes voisins. Ces atomes nécessitent plus de types et de paramètres pour tenir compte des différents environnements de liaison.

Une approximation introduite pour réduire la demande de calcul est l'approximation additive par paire (*pair-wise*), c'est-à-dire que l'énergie d'interaction entre un atome et le reste du système est calculée comme une somme d'interactions par paire (sur l'atome par un atome), comme si la paire d'atomes ne voit pas les autres atomes dans le système. L'interaction simultanée entre trois atomes ou plus n'est pas calculée, de sorte que certains effets de polarisation ne sont pas explicitement inclus dans le champ de force. Dans le cas de calculs sur des protéines, cela peut conduire à des différences subtiles entre les résultats calculés et expérimentaux, par exemple, dans le calcul des déplacements du pK observables expérimentalement de chaînes latérales de résidus d'acides aminés ionisables induites par le champ électrostatique de la protéine entière.

2.4 Conclusion

Dans le présent chapitre on a présenté les principales caractéristiques de nos systèmes expansés par un gaz, les concepts qui seront nécessaires pour mieux comprendre la suite de ce travail. En plus, quelques définitions sur le domaine de l'expérimentation numérique ont été introduites qui permettront d'analyser de manière critique les résultats obtenus, en même temps qu'évaluer les techniques utilisées.

Les systèmes expansés par un gaz sont des systèmes connus depuis quelques années déjà, mais aussi innovants et avec un grand potentiel dans l'industrie. Cependant, la bibliographie répertoriée ci-dessus reste insuffisante pour permettre l'étude de l'application à grande échelle de ces systèmes. C'est justement dans cette optique qu'on trouve la principale motivation du présent travail : élargir la connaissance de ces systèmes et ses propriétés pour promouvoir son utilisation dans l'intensification des procédés.

Chapitre 3 : Matériels et Méthodes

3.1 Expériences et mesures physiques

Les mesures physiques qui nous préoccupent sont la détermination de l'équilibre de phases et la détermination de la polarité de la phase expansée.

3.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif général utilisé lors de cette étude est présenté d'une façon schématique dans la Figure 3-1. Avant être introduit dans la cellule, le CO₂ est refroidi en deux étapes à environ 4 °C pour assurer l'état liquide dans l'ensemble des tuyaux : d'abord, à la sortie de la bouteille, et ensuite dans le piston de la pompe de seringue haute pression de marque Teledyne Isco modèle 260D.

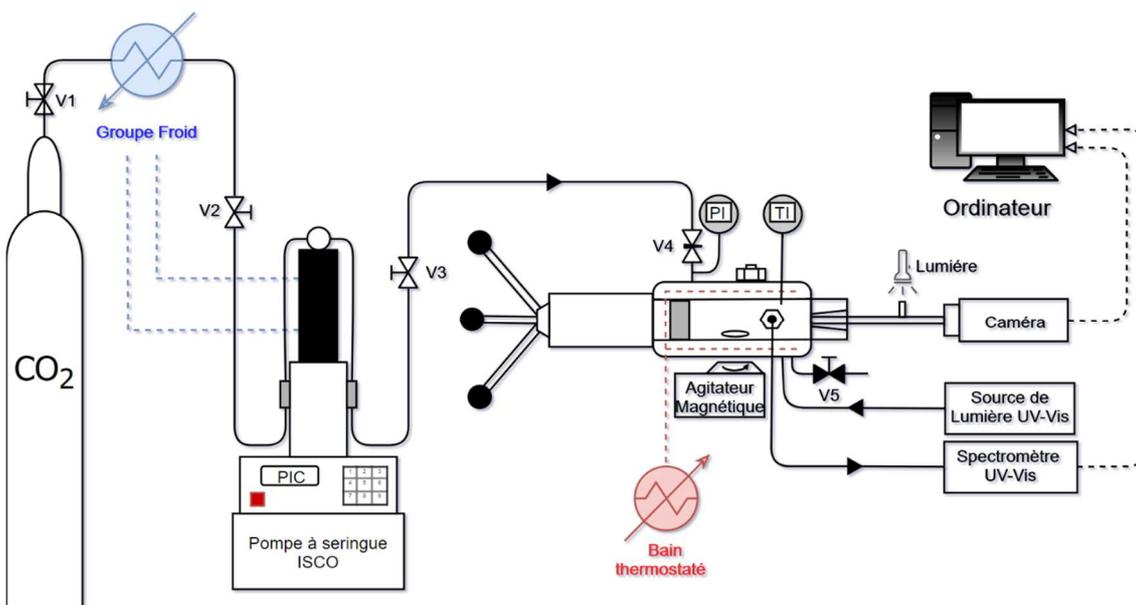


Figure 3-1 : Schéma général du dispositif expérimental

Description de la cellule de vue de haute pression

Les déterminations physiques ont été menées dans une cellule de visualisation haute pression à volume variable (9,6–31,3 cm³, Top Industrie, France) équipée avec trois fenêtres de saphir et un agitateur magnétique. La température de la cellule a été maintenue à la valeur souhaitée avec un bain thermostaté et mesurée avec un thermocouple (type J, précision de $\pm 0,1$ K) placé à l'intérieur de la cellule. La pression a été mesurée par un manomètre digital (Keller, LEX 1, précision : 0,01%), équipé d'un affichage de pression numérique. Pour les déterminations de polarité, la cellule de haute pression a été couplée à un spectromètre UV-Vis EPP2000 de StellarNet Inc. équipé de fibres optiques et d'une

source de lumière Ocean Optics DH-2000. Une photo de la cellule est donnée dans la Figure 3-2.

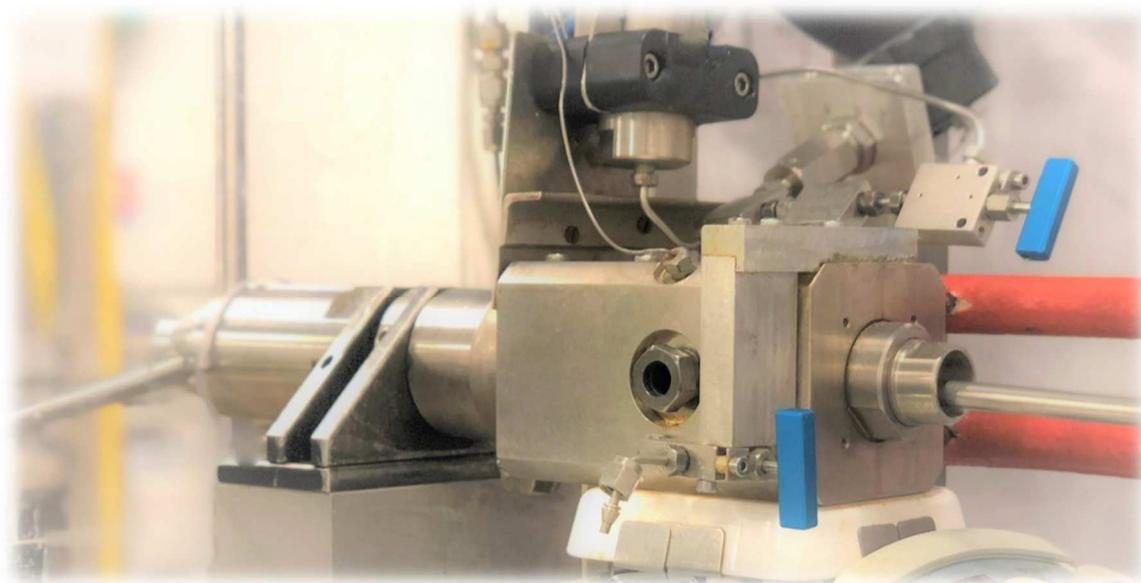


Figure 3-2 : Cellule haute pression utilisée pour les déterminations physiques

3.1.2 Détermination de l'équilibre liquide-vapeur

Dans l'étude du phénomène d'expansion des liquides, l'information sur la composition des phases à l'équilibre est absolument nécessaire car d'elle dépend la comparaison des variations des propriétés. En plus, cette information est le point de départ indispensable pour l'expérimentation numérique. Cette information peut être obtenue à partir de la littérature, prédite avec un certain degré de précision avec une équation d'état ou obtenue à partir de l'expérimentation physique, ce qui permet de comparer les différents jeux des données. Pour tous les systèmes binaires expansés étudiés ici, on a obtenu les compositions d'équilibre pour la phase expansée avec la méthode synthétique[101] décrite ci-dessous.

Procédure

La méthode synthétique a été utilisée et validée par Crampon *et al.*[102] qui ont mesuré la solubilité d'esters acides gras dans le CO₂. Pour les déterminations d'équilibres de phases, un volume connu du solvant étudié, usuellement 10,0 ml, est introduit dans la cellule à la température souhaitée. L'air encore présent à l'intérieur est évacué en réduisant le volume de la cellule jusqu'au point où il n'y a plus de bulles d'air. Le CO₂ est alors injecté avec la pompe Isco, et le volume est progressivement augmenté en reculant le piston de la cellule pour permettre l'entrée du gaz. Une fois injectée la quantité de CO₂ souhaitée, un premier équilibre est atteint à deux phases avec une agitation vigoureuse. Ensuite, la pression est réglée avec le piston en diminuant le volume de la cellule jusqu'au point où il n'y a qu'une seule phase, à une pression plus élevée. Une fois le système équilibré, le volume est augmenté légèrement pour faire apparaître une deuxième phase. Le système est alors

comprimé et décomprimé successivement pour définir la plage de pression plus étroite pour évaluer la pression de transition de phase (point de bulle).

Cette procédure est répétée pour chaque point dans le diagramme P-x. La mise en évidence de point de bulle dépend de la nature du solvant étudié, ainsi que de la pression, température, solubilité mixte, etc. En général, la détermination d'un point du diagramme du point de bulle prend entre 30 et 180 min sauf dans le cas particulier où le CO₂ est très peu soluble dans le solvant et où cette durée est augmentée.

Limitations, précision et incertitudes

L'expansion volumique des solvants peut être très élevée, car le volume peut augmenter jusqu'à 15 fois [103] sous des pressions élevées. Dans ces cas-là, les déterminations des compositions à l'équilibre peuvent être limitées par la taille de la cellule. Une alternative consiste à réduire le volume de solvant initialement mis dans la cellule, à 5,0 ml ou même 1,0 ml. Cependant, comme le volume minimum de la cellule est de 9,6 ml, l'air ne pourra pas être complètement éliminé avant d'injecter le CO₂, et il sera purgé avec du CO₂. Ce volume de CO₂ alors présent, à pression atmosphérique est jugé négligeable.

La température est mesurée avec une précision de $\pm 0,2$ K et la pression avec une précision de $\pm 0,02$ MPa. L'incertitude en fraction molaire concerne principalement le CO₂, et a été estimée inférieure à 0,003 [102].

3.1.3 Détermination de la polarité

La polarité a été étudiée au travers de la détermination des paramètres de Kamlet-Taft introduits dans le Chapitre 2, Section 2.1.2. Ces paramètres sont obtenus à partir de l'effet solvatochromique de certaines molécules, appelées sondes solvatochromiques, qui font apparaître, en fonction de la polarité du milieu, un changement au niveau électronique. Cela induit alors une modification du spectre d'absorption, dans le cas général, ou d'émission, pour la fluorescence. Pour la détermination de la polarité, le changement dans la longueur d'onde absorbée par la sonde solvatochromique dans le milieu à étudier à la pression, la température et la composition souhaitées, peut être un déplacement hypsochromique (longueur d'onde plus petite=polarité plus faible) ou un déplacement bathochrome (longueur d'onde plus grande=polarité plus forte). Pour ces deux cas la variation d'énergie de transition électronique est présentée dans la Figure 3-3. Quand on augmente la quantité de CO₂ et donc la pression à température constante, usuellement la polarité diminue et aussi donc la longueur d'onde.

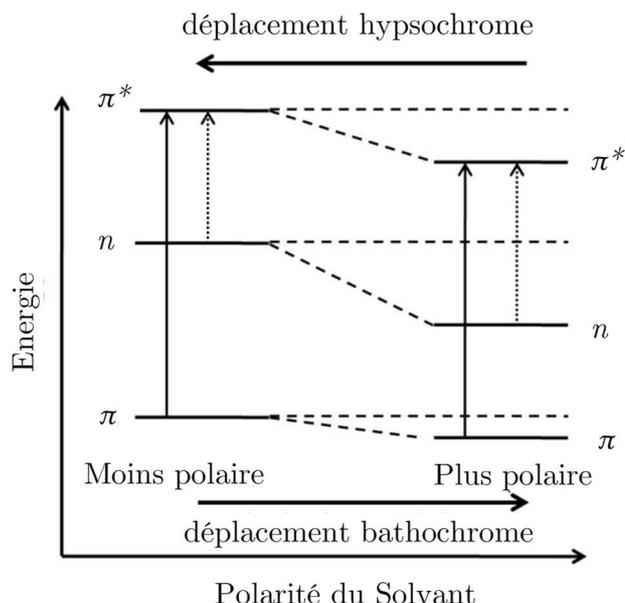


Figure 3-3 : Effet du solvant dans l'énergie de transition électronique

Parmi les sondes solvatochromiques utilisées pour ces déterminations on peut mentionner la *bétaïne 30*, ou 2,6-Diphényl-4-(2,4,6-triphenylpyridin-1-ium-1-yl) phénolate, plus connue sous le nom de *Reichardt's dye* (la sonde de Reichardt). Elle a été utilisée pour mesurer l'énergie de transition électronique (E_T) mentionnée ci-dessus établissant ainsi l'échelle de polarité de Reichardt $E_T(30)$, [104].

Par ailleurs, l'échelle de Kamlet-Taft a été initialement basée sur le spectre d'absorption de la nitroaniline, mais plusieurs autres sondes (colorants) peuvent être utilisés pour déterminer ces paramètres : 4-nitrophénol, 4-nitroanisole, N,N-diéthyl-4-nitroaniline, 4-nitroaniline, bleu phénol, N,N-diméthylbenzamide, 4-carbo-méthoxy-1-éthylpyridinium iodide, etc. Pour le présent travail, la molécule utilisée est le Rouge de Nil (RN ou Nile Red) présenté dans la Figure 3-4, de nom 9-diéthylamino-5-benzo[α]phénoxazinone selon la IUPAC.

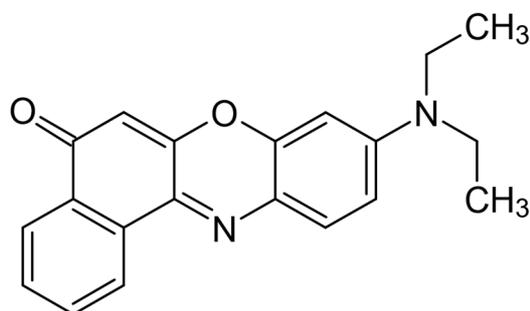


Figure 3-4 : Représentation de la sonde solvatochromique Rouge de Nil.

Procédure

La détermination de la polarité de la phase expansée par solvatochromisme a été réalisée dans la cellule à volume variable haute pression déjà décrite. Le spectromètre est connecté à deux des fenêtres présentes dans la cellule.

La mesure démarre avec l'ajout d'un volume connu, usuellement 10,0 cm³, du solvant dans la cellule à la température souhaitée, sous agitation constante. Le spectromètre est alors utilisé pour générer le blanc témoin, avec et sans la source de lumière.

Une fois ce blanc généré, la sonde solvatochromique est ajoutée dans la cellule et dissoute dans le solvant. Une concentration non déterminée de Rouge de Nil est utilisée de façon à ce son spectre d'absorption ne soit pas ni trop faible pour une bonne lecture ni trop élevé pour ne pas saturer le détecteur. Cette concentration est toujours très faible (environ 0,001 M) et son effet sur l'expansion du liquide est donc négligeable.

Ensuite, l'espace libre à l'intérieur est réduit grâce au mouvement du piston, et l'air est balayé avec du CO₂ avant de fermer la cellule. La pression est alors augmentée avec l'injection du CO₂ avec la pompe Isco et le volume est augmenté progressivement pour permettre l'existence de deux phases, en gardant une hauteur de la phase expansée toujours supérieure aux fenêtres de saphir pour permettre une lecture correcte de l'absorption UV-Vis. Pour chaque point, une fois que l'équilibre est atteint, on laisse passer du temps par précaution pour assurer la stabilisation de la pression. L'injection du CO₂ et la variation de pression produisent aussi des changements de température, mais celle-ci se stabilise en général en même temps que la pression. Les spectres d'absorption sont alors enregistrés.

Pour ces déterminations, connaître la quantité de CO₂ injectée présente dans chaque phase, liquide expansée (ou riche en solvant) et gaz (ou riche en CO₂) n'est pas essentiel car les fractions molaires pour les pressions concernées sont obtenues à partir des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur.

3.1.4 Matériels

Les différents composés chimiques utilisés lors des expériences physiques sont listés dans le Tableau 3-1 avec leurs fournisseurs et puretés. Tous ces composés ont été utilisés tels que livrés.

N°	Nom	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
1	Acétate de méthyle	CH ₃ COOCH ₃	Acros Organics	99%
2	Acétate d'éthyle	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	Sigma-Aldrich	99,9%
3	Acétate de propyle	C ₅ H ₁₀ O ₂	Alfa Aesar	99%
4	Acétate d'isoamyle	C ₇ H ₁₄ O ₂	Sigma-Aldrich	>97%
5	Anisole	C ₆ H ₅ OCH ₃	Acros Organics	99%
6	Vératrole	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂	Acros Organics	>99%
7	γ-valérolactone	C ₅ H ₈ O ₂	Acros Organics	98%
8	Carbonate de diméthyle	(CH ₃ O) ₂ CO	Acros Organics	99%
9	Carbonate de diéthyle	(OCH ₂ CH ₃) ₂ OC	Acros Organics	99%
10	Carbonate d'éthylène	C ₃ H ₄ O ₃	Acros Organics	>99%

N° Nom	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
11 Carbonate de Propylène	C ₄ H ₆ O ₃	Acros Organics	99,5%
12 2-Méthyltétrahydrofurane	CH ₃ C ₄ H ₇ O	Sigma-Aldrich	>99%
13 Rouge de Nil	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	Sigma-Aldrich	Technical grade
14 Dioxyde de Carbone	CO ₂	Air Liquide	>99%

Tableau 3-1 : Matériels, fournisseurs et puretés

Les solvants biosourcés utilisés dans ce travail se trouvent parmi les familles de solvants issues de la biomasse ayant un potentiel d'utilisation dans l'industrie, et présentent des caractéristiques spécifiques différentes pour couvrir un spectre de propriétés plus large. Dans la suite de ce travail, certaines données seront générées pour mettre en valeur l'importance du solvant considéré et pour permettre sa classification.

Groupe : Acétates d'alkyle

La famille des acétates d'alkyle utilisés lors de ce travail inclut **l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle et l'acétate d'isoamyle.**

Les acétates sont utilisés dans divers domaines du génie chimique et biologique, tels que les industries alimentaire, cosmétique et pharmaceutique. Récemment, la production d'acétates en utilisant des enzymes dans des fluides supercritiques[105] est apparue comme une alternative aux procédés de synthèse catalysés par des métaux conventionnels. Les données d'équilibre vapeur-liquide (VLE) et les données cinétiques de réaction sont importantes pour comprendre de tels processus.

L'acétate d'éthyle est probablement le plus représentatif de cette famille, car son utilisation est la plus étendue, principalement comme solvant et diluant, favorisé en même temps par son coût bas, sa faible toxicité et son odeur agréable. Déjà présent dans produits comme les dissolvants de vernis à ongles, il a été utilisé comme solvant pour décaféiner les grains de café et des feuilles de thé, selon l'organisation internationale du Café (ICO).

Dans les laboratoires, des mélanges contenant de l'acétate d'éthyle sont utilisés régulièrement dans les colonnes chromatographiques et d'extraction. En plus, son faible point de bulle permet sa séparation par chauffage de façon simple.

L'effet d'expansion des acétates d'alkyle avec du CO₂ a été déjà rapporté dans certaines publications traitant leur équilibre liquide-vapeur [106]–[114] et dans des articles qui traitent en plus l'expansion volumique à partir de la masse volumique [7], [103], [115]–[118]. Cette liste n'est pas exhaustive mais elle met en évidence l'intérêt suscité pour ces composés biosourcés. Or, à notre connaissance, les paramètres solvatochromiques n'ont pas été publiés pour les systèmes binaires CO₂+acétates d'alkyle et seulement les paramètres solvatochromiques de polarité pour certains acétates d'alkyle purs peuvent être trouvés dans la littérature [119]–[121]. Quelques propriétés des composés purs sont listées dans le Tableau 3-2 et sont le point de départ des analyses présentées dans ce travail.

Composant	Masse molaire	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Masse volumique (kg/m ³)	Viscosité dynamique (mPa*s)	KT π^*
Acétate de méthyle	74,08 ^a	-98 ^b	57-58 ^b	927 ^b	0,36 ^c	0,60 ^d
Acétate d'éthyle	88,1 ^a	-83,6 ^b	77,1 ^b	924,5 ^e	0,42 ^c	0,55 ^d
Acétate de propyle	102,13 ^a	-92 ^f	101,6 ^f	900 ^f	0,54 ^c	0,48 ^g
Acétate d'isoamyle	130,19 ^a	-78 ^h	142 ^h	867 ⁱ	0,804 ⁱ	-

Tableau 3-2 : Propriétés physiques des acétates d'alkyle purs.

Références : a Calculé à partir de masses moléculaires obtenues de [122] ; b [123] ; c déterminées à 25 °C [89] ; d [120] ; e [124] ; f [125] ; g [126] ; h [127] ; i [128].

Groupe : Carbonate Organiques

Un ester de carbonate, aussi appelé carbonate organique ou organocarbonate, est un ester d'acide carbonique. C'est un groupe fonctionnel de structure générale $R_1O(C=O)OR_2$, formellement constitué d'un groupe carbonyle entouré par deux groupes alkoxy.

Il existe deux façons principales de préparer des esters de carbonate : la réaction entre un alcool (ou un phénol) et le phosgène (phosgénéation), et la réaction entre un alcool, le monoxyde de carbone et un oxydant (carbonylation oxydative). D'autres esters de carbonates peuvent ensuite être préparés par transestérification [129], [130].

Certains carbonates comme le carbonate de diméthyle peut être obtenu à partir de la biomasse [131], [132], et utilisé comme précurseur pour l'obtention d'autres carbonates.

Un grand nombre de carbonates organiques sont utilisés comme solvants [133]. Ils sont classés comme solvants polaires, avec une large gamme de température où ils sont liquides. Par exemple, le carbonate de propylène a un point de fusion de -55 °C et un point d'ébullition de 240 °C. Ils présentent aussi les avantages d'une faible écotoxicité et d'une bonne biodégradabilité. Les carbonates organiques sont utilisés comme solvants dans les batteries au lithium ; du fait de leur haute polarité, ils peuvent dissoudre les sels de lithium. Le problème de leur viscosité élevée est en général contourné en utilisant des mélanges de carbonates, par exemple des mélanges de carbonate de diméthyle, de carbonate de diéthyle et de diméthoxyéthane.

Le carbonate de diméthyle peut être utilisé entre autres applications pour la production de bio-carburants [134] et pour l'extraction d'alcanoates [135].

Les carbonates de **diméthyle, de diéthyle, d'éthylène et de propylène** ont été choisis comme représentants de ce groupe de bio solvants.

Les systèmes CO_2 -carbonates ont été rapportés dans plusieurs publications concernant notamment les équilibres de phases liquide-vapeur [114], [136]–[142] dans le cadre de la séquestration de CO_2 et de la production de carbonates à partir de CO ou CO_2 .

Quelques propriétés des carbonates choisis sont listées dans le Tableau 3-3.

Composant	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Masse volumique (kg/m ³)	Viscosité dynamique (mPa*s)	KT π^*
Carbonate de diméthyle	90,07 ^a	0,5 à 4,7 ^b	90 ^b	1063,5 ^c	0,585 ^c	0,38 ^d
Carbonate de diéthyle	118,13 ^a	-74,3 ^f	126-128 ^f	969,1 ^c	0,749 ^c	0,45 ^d
Carbonate d'éthylène	88,06 ^a	36,4 ^e	248 ^e	1321 ^{*e}	1,93 ^{*e}	
Carbonate de propylène	102,08 ^a	-48,8 ^e	242 ^e	1204 ^e	2,53 ^e	0,83 ^d

Tableau 3-3 : Propriétés physiques des carbonates organiques purs
*Références : a Calculé à partir de masses moléculaires obtenues de [122] ; b [143] ; c déterminées à 25 °C [144] ; d [120] ; e [145] ; f [146] ; * à 40 °C.*

Groupe : Autres solvants biosourcés

- **Éther-oxydes aromatiques**

De ce groupe de solvants biosourcés, l'**anisole** et le **vératrole** ont été choisis pour l'analyse. Ils sont des représentants de la famille des éthers méthyliques du benzène.

L'anisole, aussi nommé comme méthoxybenzène, est utilisé principalement comme solvant, comme un intermédiaire dans la production de colorants, fragrances et pharmaceutiques, et comme un précurseur pour phéromones d'insectes. Le marché international de l'anisole en 2014 était de 39,03 millions USD [147]. La recherche de différentes applications pour l'anisole s'est plutôt concentrée dans le domaine biologique ou génétique [148]–[150]. Il a été aussi étudié pour la production de nanofibres de poly(3-alkylthiophene)[151] et comme dopant pour la spectrométrie de masse de photo ionisation[152].

Le système binaire CO₂ + Anisole n'a été décrit que dans peu de publications concernant plutôt l'équilibre de phases liquide-vapeur[153] et sa masse volumique[154], [155], leurs coefficients de diffusion[156], mais aucune publication n'a concerné la polarité ou la viscosité de ce système.

Le vératrole, ou 1,2-diméthoxybenzène, est un composé aromatique. Cet éther diméthylique dérivé du pyrocatechol se présente sous forme d'un liquide incolore à l'odeur agréable, faiblement soluble dans l'eau mais très soluble dans les solvants organiques. Il est utilisé comme une source attirant des insectes[157]. Relativement riche en électrons, il peut facilement subir une substitution électrophile. On peut l'obtenir en traitant du pyrocatechol avec du sulfate de diméthyle (CH₃)₂SO₄. Il peut également être obtenu par décomposition thermique de l'acide vétratrique. Sur le système Vératrole + CO₂, seulement 3 jeux de ELV ont été trouvés[158].

L'anisole et le vératrole sont des précurseurs utilisés dans la synthèse organique d'autres composés aromatiques par acylation[159], comme la préparation de 3,4-

dimethoxyacetophenone par acylation de Friedel-Craft[160]. Quelques propriétés de ces composants sont listées dans le Tableau 3-4.

Composant	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Masse volumique (kg/m ³)	Viscosité dynamique (mPa*s)	KT π^*
Anisole	108,13 ^a	-37,3 ^b	155,5 ^b	984,3 ^c	0,908 ^c	0,73 ^d
Vératrole	138,16 ^a	15 ^e	206 ^e	1084 ^e	-	-

Tableau 3-4 : Propriétés physiques des ether-oxydes aromatiques purs
 Références : a Calculé à partir de masses moléculaires obtenues de [122] ; b [161] ; c déterminées à 25 °C [162] ; d [120] ; e [163].

- **Lactones**

Les lactones sont une famille de composés organiques qui contiennent un groupe cétone lié à un hétérocycle.

Elles composent un grand nombre de composés organiques, et entrent dans de nombreuses bases et compositions utilisées par l'industrie de l'aromatization (20 000 kg utilisés en 1987 sous forme d'additifs). Les lactones contribuent à l'arôme de produits alimentaires naturels ou transformés, très divers (fruits, produits laitiers, etc.).

La fonction lactone est caractérisée par la présence d'un ester dans un cycle. Une lactone est donc un hétérocycle oxygéné, provenant de la cyclisation (ou lactonisation) d'hydroxy-acides. Les γ - et δ -lactones, appelées aussi 4- et 5-olides, représentent les deux structures les plus fréquemment identifiées dans la composition des arômes. Elles résultent, respectivement, de la cyclisation des acides hydroxylés en position 4 ou 5.

La γ -valérolactone a été choisi pour représenter ce groupe de solvants biosourcés. Elle se présente sous la forme d'un liquide incolore à l'odeur d'herbe, et est pour ce fait utilisée en parfumerie et comme arôme. Ce composant peut être obtenu à partir de la biomasse par méthodes catalytiques et plusieurs développements dans ce sujet sont listés dans Liguori *et al.*[164] ; ou par biodégradation [165]. Ses champs d'applications sont fondamentalement comme produit intermédiaire pour la production de solvants biosourcés adaptés[166], et plus récemment on le propose comme bio-carburant[167].

Pour le système CO₂ + γ -valérolactone quelques données d'équilibre liquide vapeur ont été rapportées [168] ainsi des mesures de masse volumique pour des hautes concentrations de CO₂[169]. Quelques propriétés sont listées dans le Tableau 3-5.

Composant	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Masse volumique (kg/m ³)	Viscosité dynamique (mPa*s)	KT π^*
γ -valérolactone	100,11 ^a	-31 ^b	207 à 208 °C ^b	1050 ^b	2,18 ^c	0,83 ^d

Tableau 3-5 : Propriétés physiques de la γ -valérolactone pure

Références : a Calculé à partir de masses moléculaires obtenues de [122] ; b [170] ; c déterminées à 25 °C [171] ; d [126].

- **2-Méthyltétrahydrofurane (2-MeTHF)**

Le 2-MeTHF ou simplement MeTHF a été choisi pour l'analyse pour l'intérêt qu'il a suscité récemment dans son utilisation comme alternative verte au Tétrahydrofurane (THF). Bien que le MeTHF soit plus coûteux, il peut permettre conduire à une meilleure économie globale dans les procédés [172]. Le MeTHF est dérivé de la biomasse, à partir de l'acide lévulinique ou par hydrogénation du furfural[173] et peut être dégradé par l'air et la lumière du soleil[173]. Il est considéré comme ayant un pouvoir solvant élevé, mais est également hautement inflammable[174]. Comme le d-limonène, le MeTHF peut être extrait de sous-produits agricoles, ce qui n'affecte pas négativement l'approvisionnement alimentaire[175]. L'un de ces produits est l'EcoMeTHF, dérivé des déchets d'épi de maïs, qui après un ACV (Analyse de Cycle de Vie) ont une empreinte carbone significativement plus faible que le THF dérivé de la pétrochimie[175]. Un autre avantage de l'utilisation d'une matière première déchet est la réduction des fluctuations de l'offre et des prix, par rapport aux solvants à base de produits pétrochimiques[175].

Comme le MeTHF est moins miscible dans l'eau que le THF, la récupération et le recyclage du solvant sont améliorés en utilisant le MeTHF [175]. Avec une forte demande, demande annuelle de de, le THF est un solvant essentiel à remplacer de manière durable[175].

Plus récemment le MeTHF a été évalué comme solvant pour la chimie organométallique[176], [177] du fait de la stabilité qu'y présentent les réactifs solubilisés. Le système CO₂+MeTHF n'a pas été rapporté selon la base de données Dortmund[178]. Quelques propriétés sont listées dans le Tableau 3-6.

Composant	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Masse volumique (kg/m ³)	Viscosité dynamique (mPa*s)	KT π^*
2-MeTHF	86,13 ^a	-136 ^b	78 à 80 ^b	860 ^b	0,6 ^c	0,53 ^d

Tableau 3-6 : Propriétés physiques du 2-méthyltetrahydrofurane pur.

Références : a Calculé à partir de masses moléculaires obtenues de [122] ; b [179] ; c déterminées à 25 °C [180] ; d [126].

3.2 Expériences et mesures numériques

Les méthodes utilisées lors des déterminations numériques sont classiques et ont été discutées dans le Chapitre 2, Section 2.3, comme la dynamique moléculaire ou les équations d'état. Selon la propriété à déterminer, l'utilisation d'une méthode peut être préférée suivant un compromis entre critères de précision, temps, validation scientifique, etc. Les **outils** de même que les **conditions d'expérimentation numérique** et les **méthodes spécifiques** utilisées sont discutés dans cette section.

3.2.1 LAMMPS

Le logiciel LAMMPS est un code de dynamique moléculaire classique à grande échelle (permet la modélisation d'un grand nombre de particules au même temps), et c'est l'acronyme pour « Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator » en anglais, ou simulateur massif parallèle atomique/moléculaire à grande échelle [9]. LAMMPS fournit des potentiels pour les matériaux mous (biomolécules, polymères), les matériaux à l'état solide (métaux, semi-conducteurs) et les systèmes à gros grains ou mésoscopiques. Il peut être utilisé pour modéliser des atomes, molécules, ou groupes d'atomes et molécules.

Dans un sens général, le logiciel LAMMPS réalise l'intégration des équations de mouvement de Newton pour les atomes, les molécules ou les particules macroscopiques qui interagissent par des forces à courte ou à longue distance, avec une variété de conditions initiales ou de frontière.

Pour l'efficacité de calcul, LAMMPS utilise des « neighbors lists » ou listes de voisins en français qui permettent comptabiliser, pour chaque particule, ses voisins plus proches sans dépenser beaucoup de temps de calcul. Les listes sont optimisées pour les systèmes dont les particules sont répulsives sur de courtes distances, de sorte que la densité locale de particules ne devient jamais trop grande.

Sur les ordinateurs parallèles, le logiciel LAMMPS utilise des techniques de décomposition spatiale pour diviser le domaine de simulation en petits sous-domaines 3d, dont chacun est affecté à un processeur. Les processeurs communiquent et stockent des informations atomiques « fantômes » pour les atomes qui bordent leur sous-domaine. Le logiciel LAMMPS est le plus efficace (dans un sens de calcul parallèle) pour les systèmes dont les particules remplissent une boîte rectangulaire 3D avec une densité approximativement uniforme.

3.2.2 MAPS

Le logiciel Simulation de Matériaux et Processus (MAPS – *Materials and Process Simulation*) est une suite de simulation développée par Scienomics [181] qui permet aux chercheurs d'accéder à de puissants outils de construction (pré-traitement), de visualisation et d'analyse (post-traitement) dans une seule interface utilisateur avec accès à plusieurs moteurs de simulation. Les structures chimiques peuvent être lues à partir de nombreux formats de fichiers courants et les résultats expérimentaux sont partagés via un seul document XML. La Figure 3-5 montre l'interface pour l'utilisateur pour le cas d'une simulation de dynamique moléculaire typique.

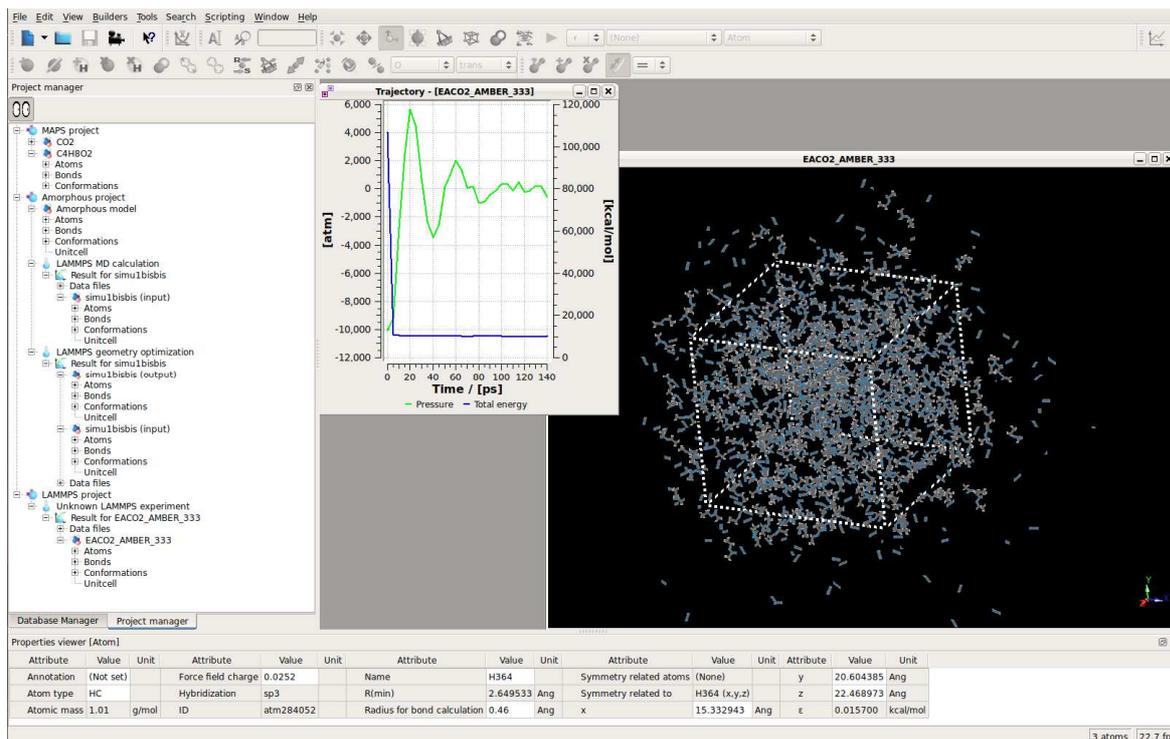


Figure 3-5 : Interface utilisateur Suite MAPS, de Scienomics

3.2.3 EOS - CALMIP

La plupart des calculs ont été menés au sein du supercalculateur EOS de CALMIP (Calcul en Midi-Pyrénées). Ce calculateur puissant a été installé en 2014 et ses caractéristiques sont mentionnées dans les Tableau 3-7, Tableau 3-8, Tableau 3-9 et Tableau 3-10.

Téraflopp Crête	274 TF
Linpack Turbo ON	255 TF
Nombre total de nœuds	612
Processeurs	Intel(r) IVYBRIDGE 2,8 Ghz 10-cores
Nombre total de cœurs	12240
RAM par nœud	64 Go
RAM totale	39 To

Tableau 3-7 : Caractéristiques de Traitement du EOS

Interconnexion rapide	Infiniband Full Data Rate
Bande passante par nœud	6,89 Go/s (une direction)
Bande passante bisectionnelle	1936 Go/s (une direction)

Interconnexion rapide	Infiniband Full Data Rate
Topologie	Fat-tree non bloquant

Tableau 3-8 : Caractéristiques de Conections du EOS

Types	Espace permanent	Espace temporaire
Système de fichier	NFS	Lustre
Capacité Utile	111 To	780 To
Débit	3 Go/s	10 Go/s

Tableau 3-9 : Caractéristiques de Stockage du EOS

Environnement de développement	
Compilateurs	Intel /GNU
Librairies Scientifiques	Math Kernel Library
Profiling code MPI	Intel Trace Analyser/ MPIprof (open source)
Profiling de code	Intel Vtune / Oprofile
Mesure performance	Perf/PCM (bande passante)
Librairie MPI	Intel MPI/ Bull_MPI
Débugueur parallèle	Totalview

Tableau 3-10 : Caractéristiques des programmes et SO du EOS

3.2.4 Conditions d'expérimentation

Champ de Force et paramètres

Comme déjà expliqué dans le Chapitre 2, Section 2.3.4, il existe beaucoup de champs de force, aussi nommés potentiels, dans le monde de la simulation moléculaire. Chaque potentiel, par exemple CHARMM, AMBER, Dreiding, OPLS, UFF, etc. a été pensé pour soit une utilisation spécifique, comme la détermination d'une propriété, soit pour un groupe de molécules en particulier, comme des protéines, liquides, etc. Développer les équations qui correspondent le mieux à chaque système à étudier demande beaucoup de temps et ne fait pas partie du présent travail. Habituellement, une comparaison des champs de force existant est d'abord réalisée pour déterminer le plus approprié [182], [183].

D'ailleurs pour le choix du potentiel, le logiciel LAMMPS, bien que très puissant et versatile, ne peut pas paramétrer automatiquement les systèmes à simuler. Donc le premier défi est de construire le système à simuler de façon que le code soit capable de lire la configuration initiale et que les paramètres lui permettent de réaliser la simulation sans problème de stabilité énergétique. Pour cela, on utilise la Suite MAPS. D'abord, on construit les molécules à simuler. Ensuite, MAPS nous permet d'assigner à chaque molécule un potentiel, qui donnera à son tour à chaque atome ou groupe d'atomes les paramètres correspondants. L'utilisateur peut modifier certains ou tous les paramètres, mais les équations du potentiel resteront inchangées.

Une fois tous les paramètres définis et le potentiel appliqué, on peut alors construire la boîte de simulation. MAPS contient l'outil « Amorphous Builder », qui peut construire un système tridimensionnel du mélange. Pour rendre le calcul possible, il faut que le potentiel pour chaque molécule présente dans la boîte soit le même. On peut donner des paramètres individuels à chaque atome si on veut, mais les équations doivent forcément être les mêmes pour tous les composants pour faire un calcul « cohérent ». La seule chose qui reste à faire est alors de spécifier les conditions d'attribution de coordonnées spatiales. La boîte à simuler sera formée par un nombre de molécules déterminé pour chaque composant présent à la proportion molaire souhaitée ; la séparation entre les molécules dépendra de la masse volumique initiale souhaitée ; et les vitesses assignées initialement aux molécules correspondront à la température requise, de façon de reproduire la distribution de Maxwell-Boltzmann, une procédure aussi très classique (voir section 2.3.1).

Potentiel Amber-Cornell Extended

Après de nombreux tests sur tous les potentiels présents dans la Suite MAPS et dans le logiciel LAMMPS, le potentiel « Amber-Cornell Extended », propriété de Scienomics, a été choisi comme la meilleure option. Ce potentiel est idéal pour représenter les systèmes non réactifs comme ceux étudiés ici. Les équations sont listées dans le Tableau 3-11.

Liaison	Angle	Impropre	Dièdres (hybride)
$E = K(r - r_o)^2$	$E = K(\theta - \theta_o)^2$	$E = K[1 + \cos(n\phi - d)]$	
Van der Waals : Lennard-Jones (12-6)		Électrostatique : Coulombien	$E = K(X - X_o)^2$
$LJ(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] * S(r)$		$C(r) = \frac{Cq_i q_j}{\epsilon r}$	$E = \sum_{i=1,m} K_i [1.0 + \cos(n_i \phi - d_i)]$

Tableau 3-11 : Potentiel Amber Cornell Extended (Scienomics)

Calcul de charges coulombiennes

Choisir les paramètres concernant les charges ponctuelles pour calculer les interactions coulombiennes n'est pas un travail aisé. Normalement, ce paramétrage d'un potentiel est réalisé avec des méthodes quantiques semi-empiriques. À partir de données physiques expérimentales les paramètres sont régressés pour représenter au mieux la répartition de la densité électronique calculée à l'aide des approches quantiques. Cependant, les limitations de chaque propriété, le manque d'information expérimental et la perte du pouvoir prédictif font de ce paramétrage un travail difficile et peu intéressant pour nos objectifs.

En revanche, il y a certains paramètres qui peuvent être calculés de façon complètement prédictive à partir du calcul quantique :

- Les géométries de tous les solvants testés ont été optimisées au niveau DFT/6-31+G** en utilisant le fonctionnel d'échange-corrélation B3LYP (Gaussian09 [184]).
- Les charges partielles ont été calculées par plusieurs méthodes (Mulliken, NBO, AM1-BCC, ESP et R-esp) pour certains solvants ; les charges capables de mieux reproduire les propriétés ont été déterminées en adaptant le potentiel électrostatique (ESP) en accord avec le schème Merz-Singh-Kollman [185], [186]. Les charges ponctuelles pour tous les solvants sont listées dans Annexe A.

La précision de nos calculs a été fortement améliorée en utilisant nos propres charges partielles pour les solvants, comme on verra dans le Chapitre 7. Pour le CO₂ on a utilisé le modèle de Harris-Yung [187].

Calcul de l'erreur statistique

Dans les expériences numériques, selon les propriétés à calculer et les conditions de chaque simulation, les résultats peuvent être obtenus de différentes façons (moyenne, intégrale, etc.), mais l'erreur est calculée toujours de la même façon, en accord avec Frenkel et Smit [92]. Après la phase de stabilisation, quand on commence la phase de production de données proprement dite, le nombre total de pas de calcul est divisé en blocs de 10 000

pas. La moyenne de ces 10 000 pas est enregistrée. À la fin de la simulation, l'écart type (Équation 3.1) est calculé sur les valeurs enregistrées (moyenne chaque 10 000 pas).

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - u)^2} \quad (3.1)$$

Par exemple, pour le cas plus typique de 1 200 000 pas de calcul en total, on obtient à la fin une liste de N=120 valeurs « x » sur lesquels calculer l'écart type avec la moyenne ou valeur vrai « u ».

Taille de boîte

Le système Acétate d'éthyle + CO₂ à 313,15 K a été testé pour pouvoir déterminer le meilleur compromis précision/temps de calcul. Idéalement, on doit pouvoir bien représenter statistiquement les propriétés cherchées avec une erreur relative la plus faible possible (écart type) mais en même temps être efficient en termes de coût de traitement, sans altérer la proportion molaire et pour les mêmes conditions initiales de température et densité initiale. Les compositions en fractions molaires ont été prises de Aida *et al.*[7] ainsi que les données de masse volumique pour comparer. L'objectif de cette comparaison est d'estimer de façon globale l'ordre de grandeur de la taille, ou nombre total de molécules (N), de la boîte à simuler. Les nombres de molécules choisis ont été de 100, 1000 et 10000 molécules. Pour déterminer la masse volumique, l'ensemble NPT (voir Section 2.3. Ensembles) a été utilisé. Toutes les simulations sont réalisées pendant un temps suffisamment long en phase de stabilisation, qui peut varier en fonction des conditions (Température, Pression, composition, nombre total de molécules « N », pas de temps utilisé, etc.) puis pendant 1 200 000 pas de phase de production. Les valeurs obtenues et l'écart type (ET) sont affichés dans le Tableau 3-12 et illustrés dans la Figure 3-6 et la Figure 3-7 avec l'erreur relative et les données de littérature [7].

Littérature (a)			Résultats des Simulations					
			N=100			N=1000		N=10000
x _{CO2}	P (MPa)	Masse volumique (kg/m ³)	Masse volumique (kg/m ³)	ET (%)	Masse volumique (kg/m ³)	ET (%)	Masse volumique (kg/m ³)	ET (%)
0,708	5,05	875	894	2,057	873	0,670	879	0,281
0,851	6,44	817	837	3,138	812	1,450	811	0,324
0,904	7,05	751	736	4,422	755	1,366	749	0,538

Tableau 3-12 : Résultats des simulations du système CO₂+Acétate d'éthyle pour détermination de la taille optimal de calcul. Données de littérature (a) : [7]

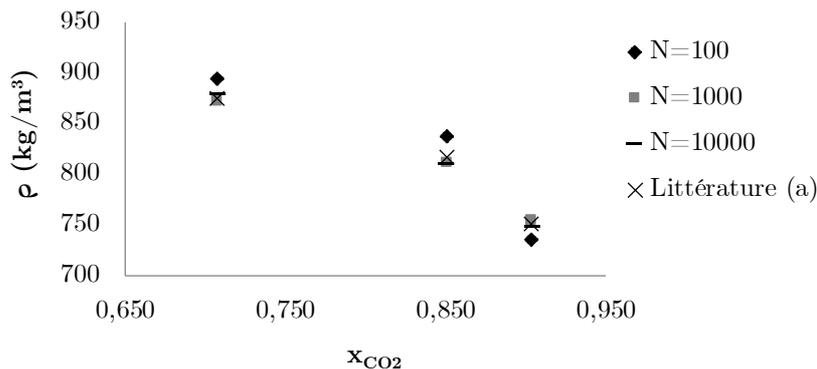


Figure 3-6 : Résultats de masse volumique pour détermination de taille optimale de simulation. Données de littérature (a) : [7].

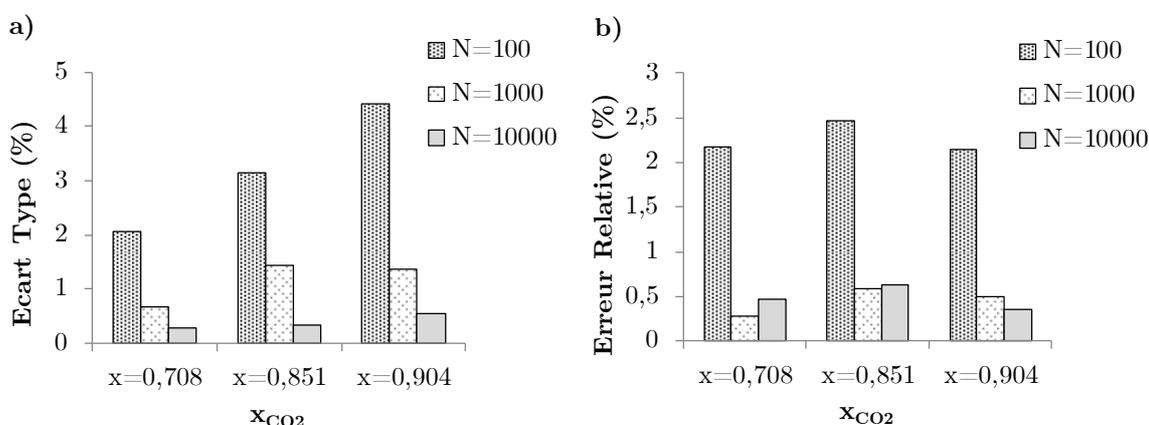


Figure 3-7 : (a) Écart type et (b) Erreur relative pour les résultats de masse volumique.

À partir de ces résultats, on peut extraire certaines conclusions :

- L'écart type augmente avec la fraction de CO₂ et est plus élevé quand le nombre total de molécules diminue. Pour le cas de N=100 l'écart type est toujours supérieur à 2%. Une proportion de CO₂ élevée cause une instabilité et les résultats obtenus dans les zones de haute concentration de CO₂ doivent être pris avec précaution.
- L'erreur relative est beaucoup plus élevée pour les cas de N=100, mais entre N=1000 et N=10000 la différence est moins importante, toujours inférieure à 1%, mais le temps de calcul est considérablement supérieur.

Pour toutes ces informations, la boîte contenant **1000 molécules** a été prise comme le meilleur compromis entre précision, stabilité et temps de calcul. Toutes les simulations de systèmes binaires contenant du CO₂ et un solvant biosourcé présentées dans le présent travail seront constituées de 1000 molécules au total.

3.2.5 Détermination de la viscosité par Dynamique Moléculaire

Pour les calculs de viscosité, le théorème de fluctuation-dissipation explique comment les coefficients de transport associés à des processus irréversibles peuvent être décrits en utilisant des fluctuations microscopiques réversibles [188]. Les relations de Green-Kubo [189], [190] donnent l'expression mathématique exacte des coefficients de transport en termes d'intégrales des fonctions de corrélation temporelle.

Dans la méthode Green-Kubo standard, la viscosité dynamique (cisaillement) d'un fluide, qui exprime sa résistance aux flux de cisaillement où les couches adjacentes se déplacent parallèlement les unes aux autres avec des vitesses différentes, peut être calculé en intégrant la fonction d'autocorrélation du tenseur des contraintes au cours du temps (Équation 3.2) :

$$\mu = \frac{V}{k_B T} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau \langle P_{xy}(t) P_{xy}(0) \rangle dt \quad (3.2)$$

où $\langle P_{xy}(t) P_{xy}(0) \rangle$ est la fonction de corrélation de la composante xy du tenseur des contraintes, V est le volume de la boîte de simulation, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue et t est le temps.

Le script d'instructions utilisé pour ces calculs de viscosité dans le logiciel LAMMPS est donné dans l'Annexe C.

3.2.6 Modélisation par des équations d'état Soave-Redlich-Kwong.

Les calculs d'équilibre de phase et de masse volumique de la phase expansée des systèmes binaires CO₂+Solvants biosourcés ont été réalisés en utilisant l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong[191] (Équation 3.3) avec la modification sur l'utilisation de la fonction α proposé par Boston et Mathias pour les composés en-dessous de leur température critique ($T < T_{ci}$ - Équation 3.4) au-dessus de ($T > T_{ci}$ - Équation 3.5)[192].

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad (3.3)$$

$$\alpha_i = [1 + (0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2)(1 - T_{ri}^{0,5})]^2 \quad (3.4)$$

$$\alpha_i(T) = [\exp[c_i(1 - T_{ri}^{d_i})]]^2 \quad (3.5)$$

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} \quad (3.6)$$

$$c_i = 1 - \frac{1}{d_i} \quad (3.7)$$

$$m_i = 0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2 \quad (3.8)$$

Où T_c est la température critique, P_c es la pression critique et ω est le facteur acentrique (traduisant la non-sphéricité de la molécule).

La règle de mélange monofluide de van der Waals classique (vdW1f) a été utilisée pour le calcul des paramètres a et b de l'équation d'état SRK-BM (Équation 3.9), avec des règles de combinaison standard, à savoir, règle géométrique avec coefficient d'interaction binaire k_{ij} pour le paramètre a_{ij} et règle de moyenne arithmétique sans aucun coefficient pour le paramètre b_{ij} .

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (3.9)$$

Les données de la littérature ont été ajustées avec l'équation d'état SRK-BM afin de déterminer les paramètres d'interaction binaires nécessaires pour chaque système binaire. Les calculs ont été réalisés en utilisant le logiciel Simulis[®] Thermodynamics (ProSim S.A. France).

Chapitre 4 : Etude de la solubilité du CO₂ et des équilibres des phases

4.1 Introduction

Pour qu'un système fermé de deux phases soit en équilibre thermodynamique, il est nécessaire que les conditions ne changent pas avec le temps, de sorte que entre les phases on ait un équilibre thermique (température identique), mécanique (pression identique) et chimique (potentiel chimique identique)[193]. Lorsque l'équilibre thermodynamique se produit entre plusieurs phases d'un mélange, l'équilibre de phase est atteint et les compositions dans chaque phase sont généralement très différentes. Cette différence est la base des opérations de séparation dans l'industrie chimique. Ces compositions de phase à l'équilibre sont influencées par la pression, la température, la concentration initiale et la nature chimique des composants du mélange[194].

Une connaissance précise des diagrammes de phase est donc d'une grande importance en génie chimique. Il sert de base à la conception des procédés de séparation basés sur l'équilibre comme par exemple la distillation ou l'extraction liquide-liquide car il permet la sélection appropriée de l'équipement et des conditions de fonctionnement. Données expérimentales et modèles thermodynamiques sont les outils de compréhension des équilibres de phase et des propriétés thermodynamiques qui en découlent. Des données expérimentales de haute qualité sont indispensables et des techniques fiables de mesure sont essentielles pour l'applicateur industriel[195].

Rappelons que l'objectif principal de ce travail est de **produire des données quantitatives sur les propriétés des LEGs** pour promouvoir leur application dans les procédés chimiques. **La connaissance des équilibres de phases de ces systèmes expansés est donc fondamentale.** Un système multiphasique, à pression et température données, correspondra à des compositions spécifiques de chaque phase. Le but des déterminations présentées dans ce chapitre sera de fournir les informations nécessaires pour que, dans toute application, en analysant ces diagrammes, nous puissions contrôler les propriétés du système en fonction de la pression et de la température. Dans ce chapitre, on présente les données de solubilité du CO₂ dans les 12 solvants organiques issues de la biomasse décrits dans le Chapitre 3.

Dans la littérature, les informations disponibles concernant les compositions, les pressions et les températures à l'équilibre des LEGs sont principalement disponibles pour des solvants organiques courants, tels que l'acétone, l'acétonitrile, certains dérivés d'hydrocarbures, etc. ou dans des solides qui participent aux processus de réaction et d'extraction, principalement axés sur la capture du CO₂ et l'extraction supercritique. Les informations disponibles sur les solvants biosourcés étudiés ici ne sont pas nombreuses et il est donc nécessaire de faire nos propres déterminations.

Les températures auxquelles on a déterminé l'équilibre de phase ont été choisies, en premier lieu, de façon à pouvoir reproduire des données de la littérature afin de vérifier la

validité de la méthode pour chaque solvant, et ensuite pour obtenir des données à de nouvelles températures dans la limite du dispositif utilisé (de T ambiant à 393,15 K), décrit dans le Chapitre 3. Nous n'avons pas considéré de températures plus élevées dans nos expérimentations pour des raisons techniques. En effet des températures supérieures à 393K pourraient affecter la tenue des joints d'étanchéité ce qui, à haute pression, outre un fonctionnement altéré, présente des risques pour l'opérateur, ainsi que pour les équipements d'analyse (sondes optiques pour l'analyse UV-VIS, voir Chapitre 3). Connaître les données à des températures plus élevées peut avoir intérêt académique mais dans la majorité des cas l'utilisation de températures élevées n'est pas favorable dans une application car cela conduit à une pression plus élevée pour obtenir une même concentration de CO₂, avec les coûts de matériel et de fonctionnement qui sont associés à une augmentation de la pression.

Enfin, il est important de noter que la connaissance, par l'expérimentation ou le calcul, des compositions des phases à l'équilibre pour chaque pression et température **est indispensable pour les simulations de dynamique moléculaire** et seront utilisées pour les déterminations numériques de la masse volumique et de la viscosité présentées aux Chapitres 6 et 7. La composition de phases peut être obtenue aussi avec des simulations Monte-Carlo, méthode qui n'a pas été utilisée pour le présent travail.

4.1.1 Méthode Statique-Synthétique des équilibres de phase

La méthode expérimentale choisie pour ces déterminations, nommée *statique-synthétique*, offre une alternative unique et simple aux techniques classiques de mesure de type analytique, car aucune analyse de phase n'est requise et seules les données de pression totale et de composition globale (z) doivent être mesurées. À partir de ces données, une isotherme (P-x) peut être générée.

Le comportement des phases dans la région critique est très sensible à des changements de volume mineurs tels que ceux qui se produisent lors de l'échantillonnage de phase. Cette méthode sans échantillonnage est donc appropriée pour les investigations de systèmes approchant la région critique. Son inconvénient majeur est de ne donner que des informations limitées pour des mélanges de trois composants ou plus. Comme la pression du système est la mesure principale, la présence d'impuretés à l'intérieur de la cellule peut entraîner des erreurs importantes dans les mesures. Cette méthode, avec sa version automatisée, a été très souvent utilisée dans les dernières décennies[196]–[201].

Le dispositif utilisé et la procédure détaillée pour ces déterminations physiques ont été présentés dans le Chapitre 3. En résumé, une quantité connue de solvant et de CO₂ est injectée dans la cellule de volume variable à une température fixe contrôlée par un bain thermostaté. La pression est augmentée progressivement jusqu'à l'obtention d'une seule phase et elle est ensuite diminuée très progressivement jusqu'à l'observation de la première bulle (point de bulle). Un processus de pressurisations et de dépressurisations répétées autour de cette valeur de pression permet d'affiner la détermination de la valeur de cette pression de transition. Cette méthode présente en général une erreur sur la fraction molaire du CO₂ estimée à 0,003[102]. Notre dispositif de mesure de pression et de température permet une précision estimée à 0,1K pour la température et 0,01 MPa pour des pressions allant jusqu'à 10 MPa et à 0,05 MPa pour des pressions plus élevées.

4.1.2 Les équations d'état (EOS) et l'équilibre de phases

Une équation d'état d'un système à l'équilibre thermodynamique est une relation entre différents paramètres physiques (appelés variables d'état) qui déterminent son état. Il peut s'agir par exemple d'une relation entre sa température, sa pression et son volume. À partir de l'équation d'état caractéristique d'un système physique, il est possible de déterminer la totalité des paramètres thermodynamiques de ce système et par suite de prédire ses propriétés. Les EOS sont utilisées fréquemment par exemple pour décrire les changements de la solubilité en fonction de la pression et de la température. Dans les versions les plus abouties des équations d'état qui permettent d'évaluer les équilibres de phase, les équations d'état cubiques de Peng-Robinson[202] ou de Soave-Redlich-Kwong (SRK)[191], [203], sont relativement simples à utiliser et donnent de bons résultats pour des mélanges de composés binaires.

Dans notre étude, pour certains de nos systèmes expansés (**acétates d'alkyle**), à partir de données de la littérature et de déterminations expérimentales, nous avons utilisé l'équation SRK (voir Chapitre 3, Section 3.2.6) pour calculer les valeurs de la composition, de la pression et de la température, soit pour comparer les résultats obtenus expérimentalement, soit pour prédire les valeurs aux températures et aux pressions non déterminées physiquement ni disponibles dans la littérature. Les calculs ont été réalisés en collaboration avec Severine Camy, spécialiste des modèles thermodynamiques haute pression au laboratoire de Génie chimique. Cet outil de calcul n'a été utilisé ici que pour les systèmes CO₂+acétates d'alkyle mais il constitue plus largement une alternative très intéressante pour la connaissance des systèmes expansés, comme cela sera discuté plus loin.

4.2 Détermination de l'équilibre de phase des systèmes expansés par du CO₂

Toutes les déterminations pour les systèmes étudiés dans le présent travail sont présentées à la suite sous forme de diagrammes P-x_{CO₂}, regroupés selon la famille de solvants, avec les données de la littérature quand elles sont disponibles. Les courbes calculées par EOS sont également présentées pour le cas des acétates d'alkyle. Pour faciliter la lecture, tous les systèmes seront commentés et feront l'objet d'une analyse globale dans la section Discussion. Les valeurs numériques sont répertoriées (avec d'autres données, polarité, masse volumique, viscosité, etc.) dans l'Annexe B. Du fait de la précision de 0,1K du capteur de température, toutes les températures ont été arrondies à la première décimale.

4.2.1 Famille des acétates d'alkyle expansés par du CO₂

Les équilibres de phases pour les acétates d'alkyle expansés par du CO₂ sont présentés de la Figure 4-1 à la Figure 4-4. Les paramètres d'interaction binaire pour l'équation d'état SRK ont été ajustés à partir des données disponibles de la littérature[7], [107], et ensuite comparés aux données expérimentales issues du présent travail.

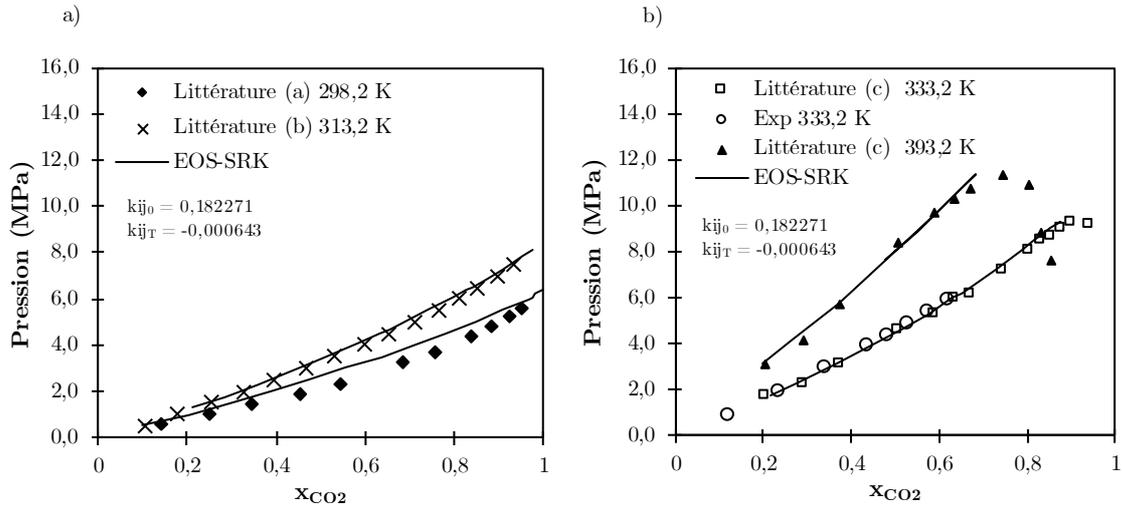


Figure 4-1 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO₂+Acétate de méthyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K. Références : a) [108] ; b) [7] ; c) [107].

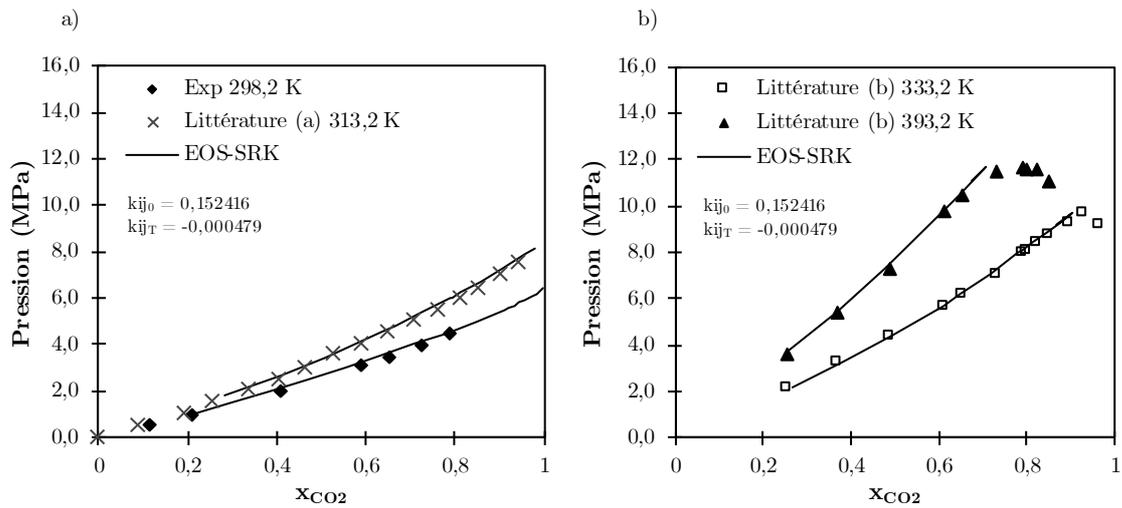


Figure 4-2 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO₂+Acétate d'éthyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K. Références : a) [7] ; b) [107].

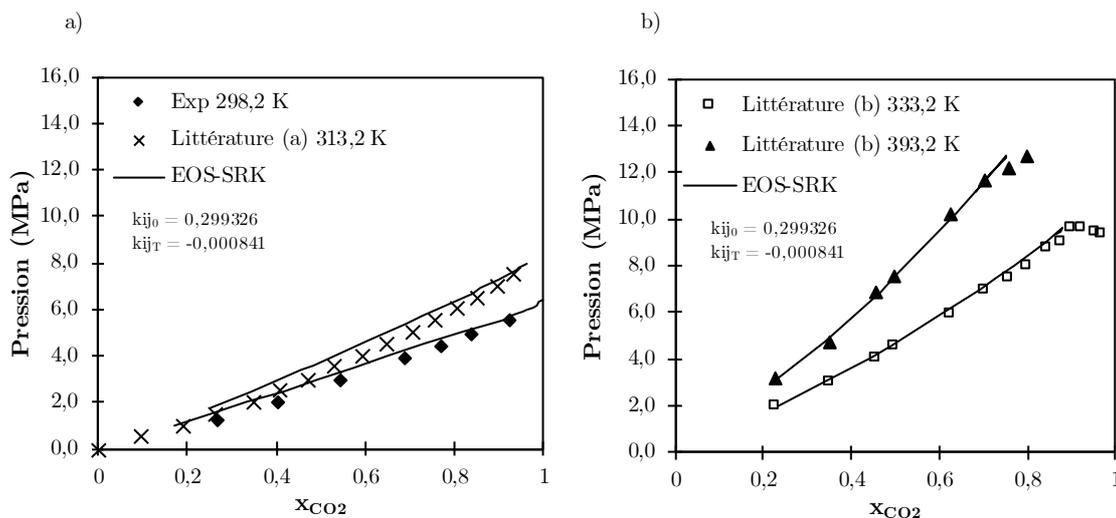


Figure 4-3 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO_2 +Acétate de propyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K. Références : a) [7] ; b) [107].

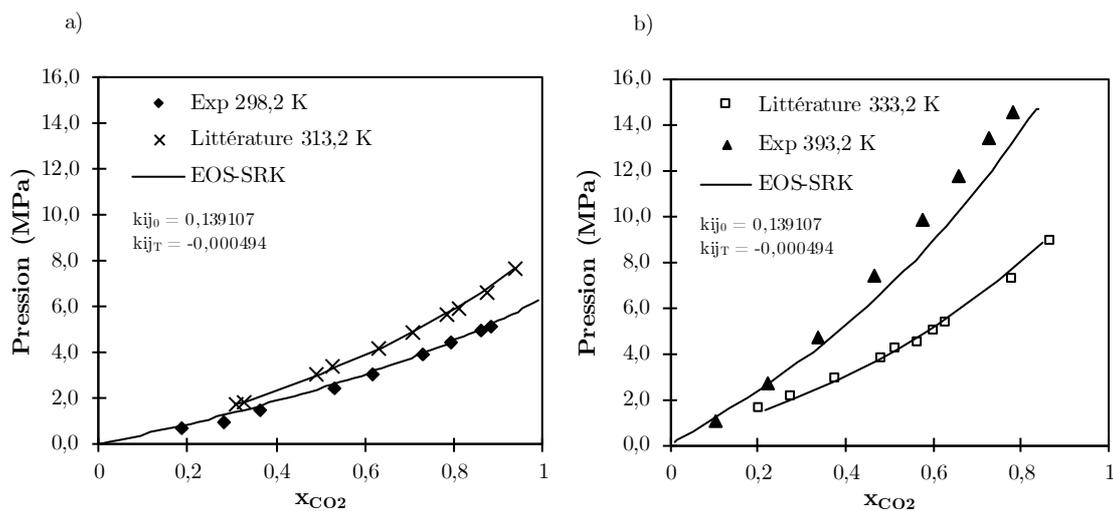


Figure 4-4 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO_2 +Acétate d'isoamyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K. Référence : [112].

4.2.2 Famille des carbonates organiques expansés par du CO₂.

Les équilibres de phase pour les carbonates organiques expansés par du CO₂ sont présentés de la Figure 4-5 à la Figure 4-8.

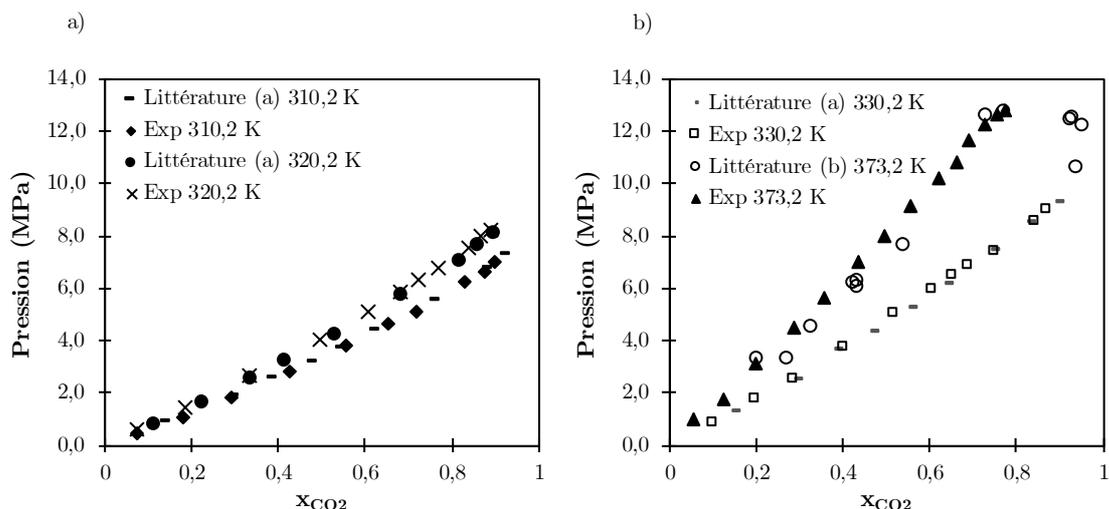


Figure 4-5 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO₂+Carbonate de diméthyle : a) 310,2K et 320,2K et b) 330,2K et 373,2K. Références : a) [136] ; b) [138].

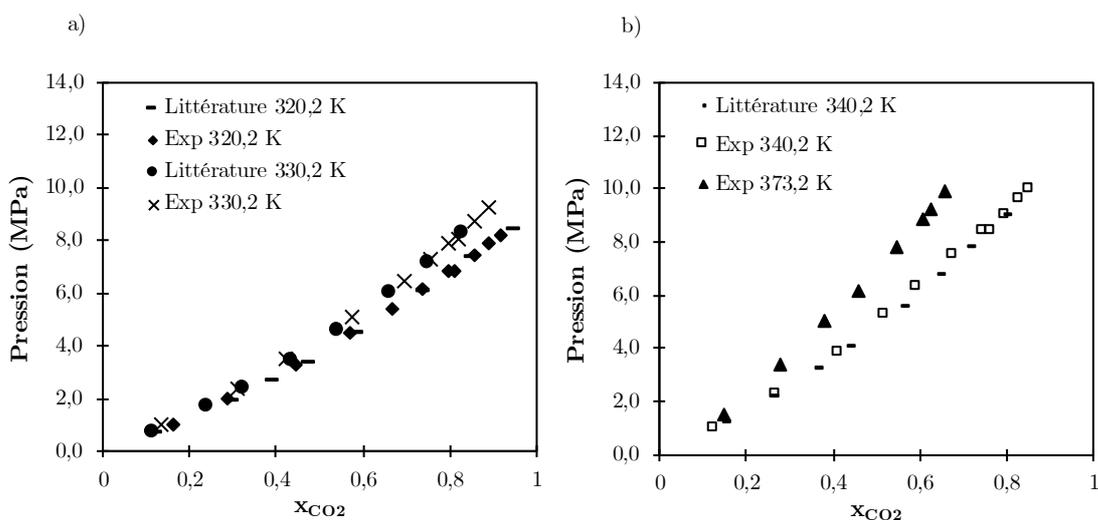


Figure 4-6 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO₂+Carbonate de diéthyle : a) 320,2K et 330,2K et b) 340,2K et 373,2K. Référence : [136].

Pour les carbonates cycliques (carbonate d'éthylène et carbonate de propylène) on a constaté que la solubilité de CO₂ était significativement inférieure, ce qui apparait dans l'échelle des pressions différente utilisée pour tracer les diagrammes $P-x_{CO_2}$.

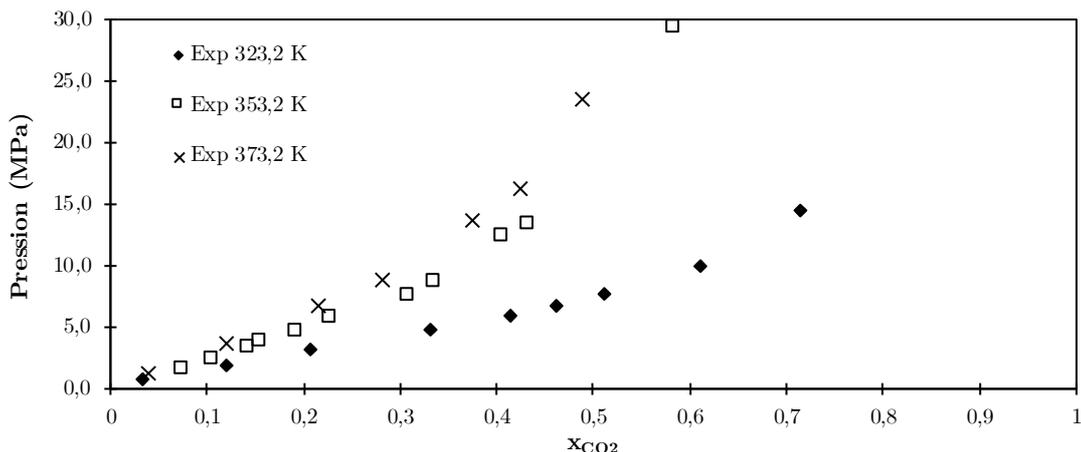


Figure 4-7 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO_2 +Carbonate d'éthylène à 323,2K, 353,2K et 373,2K.

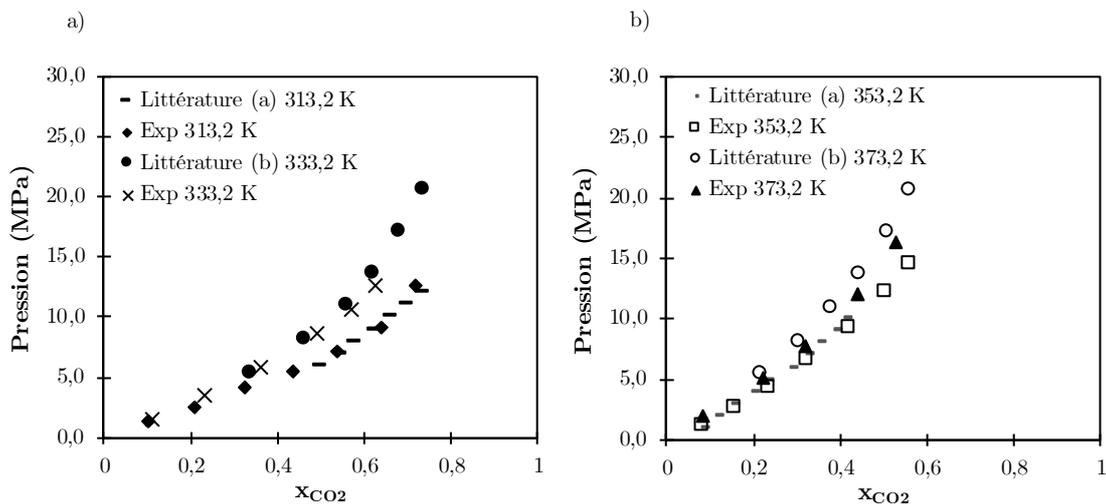


Figure 4-8 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO_2 +Carbonate de propylène : a) 313,2K et 333,2K et b) 353,2K et 373,2K. Références : a) [141] ; b) [142].

4.2.3 Famille des « autres » solvants organiques expansés par du CO₂.

Les équilibres de phase liquide-vapeur pour les « autres » solvants organiques expansés par du CO₂ sont présentés de la Figure 4-9 à la Figure 4-12.

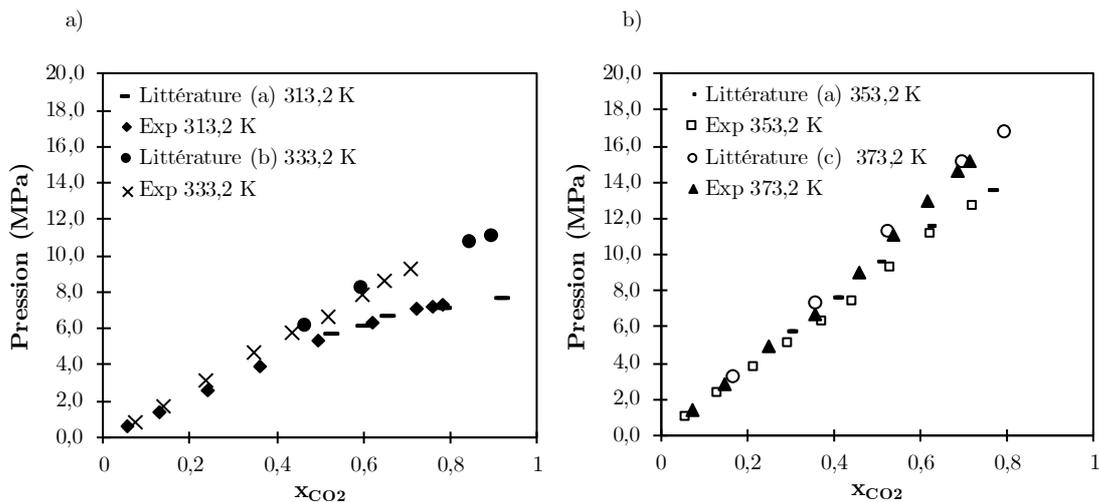


Figure 4-9 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO₂+Anisole : a) 313,2K et 333,2K et b) 353,2K et 373,2K. Références : a) [153] ; b) [155] ; c) [154].

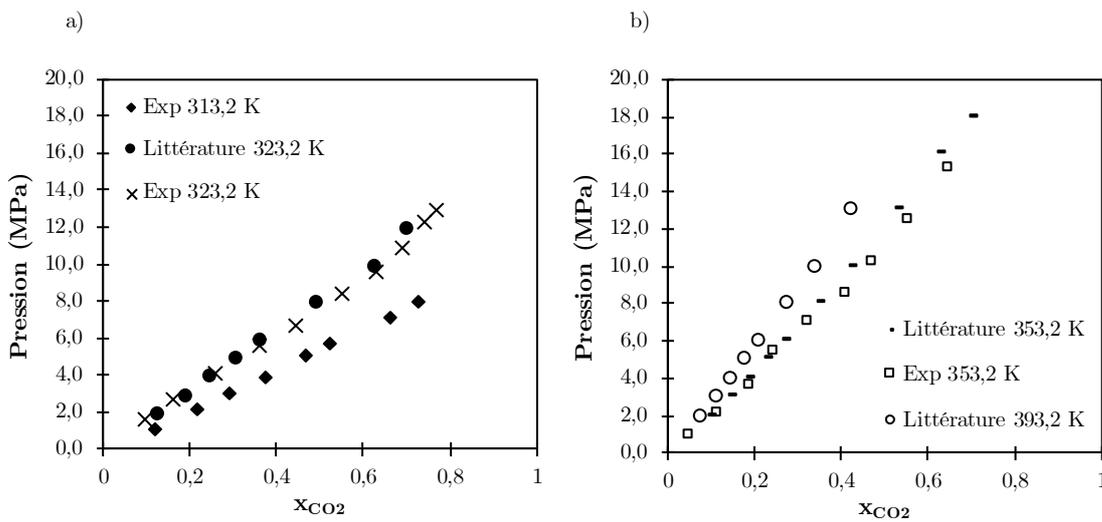


Figure 4-10 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO₂+Vératrole : a) 320,2K et 330,2K et b) 340,2K et 373,2K. Référence : [158].

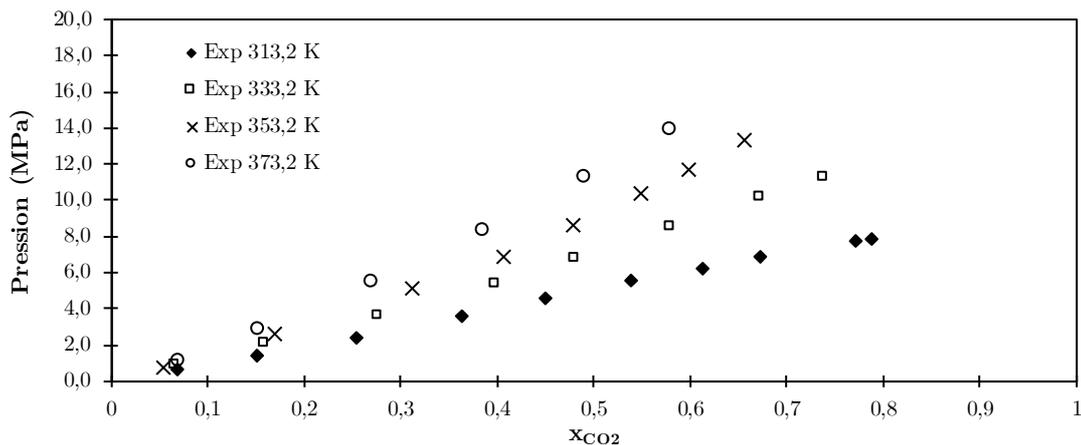


Figure 4-11 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système $CO_2+\gamma$ -valérolactone à 313,2K, 333,2K, 353,2K et 373,2K.

Le 2-méthyltétrahydrofurane (MeTHF) présente une solubilité du CO₂ très élevée et donc il est possible d'atteindre une haute concentration à des pressions relativement basses ou modérées, d'où l'utilisation d'une autre échelle d'ordonnées.

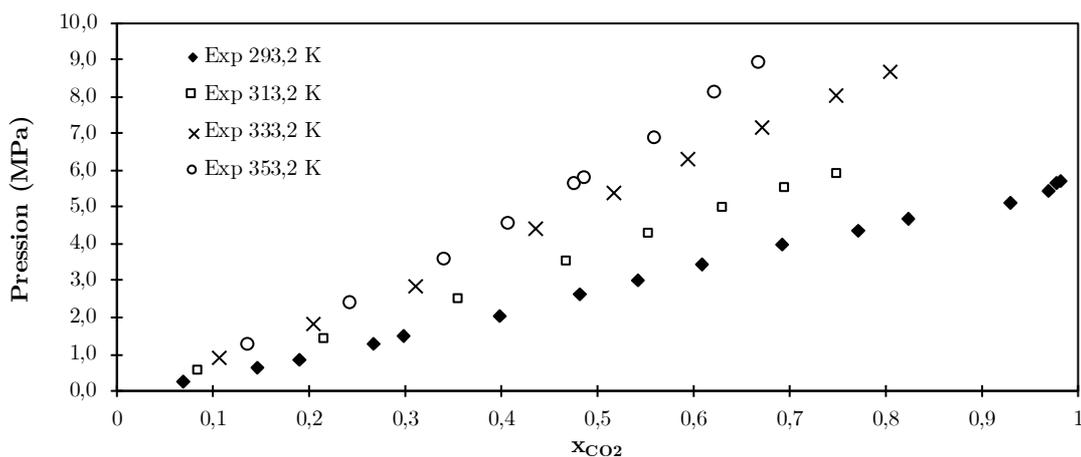


Figure 4-12 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système CO_2+2 -méthyltétrahydrofurane à 293,2K, 313,2K, 333,2K et 353,2K.

4.3 Discussion

Dans les diagrammes $P-x_{CO_2}$ présentés ci-dessus, on met en évidence le comportement de la solubilité du CO₂ dans les solvants étudiés dans ce travail dans le but premier de fournir des valeurs quantitatives pour plusieurs températures et pressions. Les isothermes traitées dans tous les cas montrent de façon attendue que la fraction molaire du gaz dissous augmente avec la pression et diminue avec la température. Cependant, la nature de chaque solvant va conditionner l'expérimentation et donc l'obtention des données. Certains composés comme les acétates d'alkyle ou le 2-méthyltétrahydrofurane forment des systèmes qui étaient comparativement plus faciles à déterminer, car le CO₂ était absorbé par la phase liquide rapidement et le point de bulle était facile à évaluer. D'autres solvants,

comme le carbonate d'éthylène ou le carbonate de propylène, forment des systèmes où le point de bulle est plus difficile à déterminer car la solubilité est inférieure et le temps d'absorption/désorption du gaz dans la phase liquide était très long. En plus, ces systèmes nécessitent des pressions très élevées pour arriver à de hautes concentrations de CO₂, dépassant parfois la limite opérationnelle de notre dispositif expérimental. Cependant, la cellule de volume variable permet une observation visuelle du système et le point de bulle a été dans la majorité des cas facile à déterminer.

La méthode statique-synthétique s'est avérée une technique simple et peu coûteuse, qui peut être appliquée à la majorité de solvants biosourcés. En ce qui concerne la validation des mesures, les données de la littérature ont été tracées pour certaines isothermes disponibles et ont été, dans pratiquement tous les cas, en bon accord avec nos déterminations expérimentales. L'isotherme pour le système CO₂+carbonate de propylène à 373,2K (Figure 4-8-b) présente la différence plus notable entre données de la littérature et nos déterminations physiques. Ceci peut être expliqué en partie par la difficulté déjà mentionnée d'observation de point de bulle dans des systèmes présentant une faible solubilité du CO₂.

L'évaluation de la solubilité du CO₂ dans les solvants organiques étudiés ici indique que, pour arriver à une concentration donnée du gaz dans la phase liquide expansée, il faudra logiquement une pression plus ou moins élevée en fonction de l'affinité et la capacité du solvant à accueillir les molécules de CO₂.

Bien que tous les solvants étudiés ici soient des solvants organiques biosourcés d'une même famille chimique, le comportement vis-à-vis du CO₂ peut être similaire dans certains cas et très différent pour d'autres. Par exemple, la comparaison des diagrammes de phases des acétates d'alkyle à une température déterminée, par exemple 313,2K, est présentée dans la Figure 4-13 et montre que la solubilité de CO₂ est similaire pour les 4 acétates étudiés ici. La différence liée aux différentes longueurs de la chaîne d'alkyle est très faible. Pour une même pression, une molécule à chaîne carbonée longue, comme celle de l'acétate d'isoamyle, ne va pouvoir accueillir qu'une quantité très légèrement supérieure de molécules de CO₂.

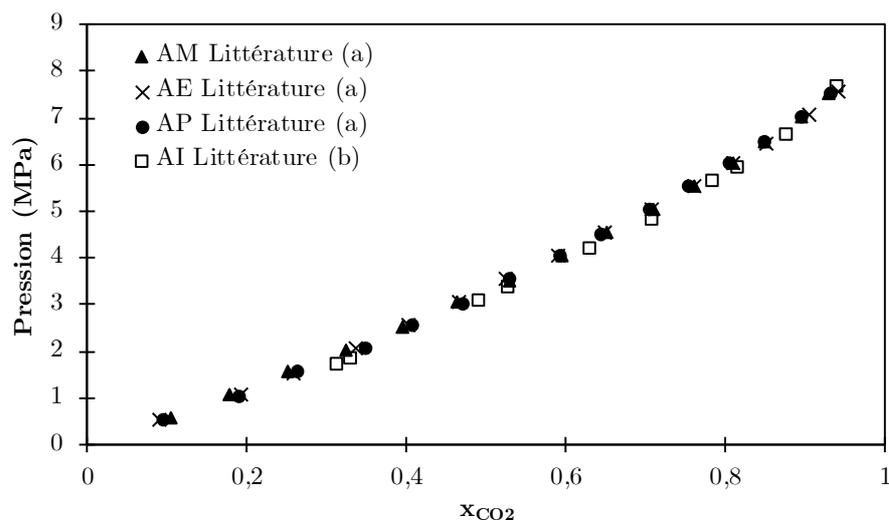


Figure 4-13 : Diagrammes $P-x_{CO_2}$ pour les systèmes CO_2 +acétates d'alkyle à 313,2K. AM : acétate de méthyle, AE : acétate d'éthyle, AP : acétate de propyle, AI : acétate d'isoamyle. Références : a) [7] ; b) [112].

A l'opposé, l'analyse des courbes relatives aux carbonates organiques, à une température plus proche de 320,2K (Figure 4-14), met en évidence une différence significative entre carbonates linéaires (carbonate de diméthyle et carbonate de diéthyle) et carbonates cycliques (carbonate d'éthylène et carbonate de propylène).

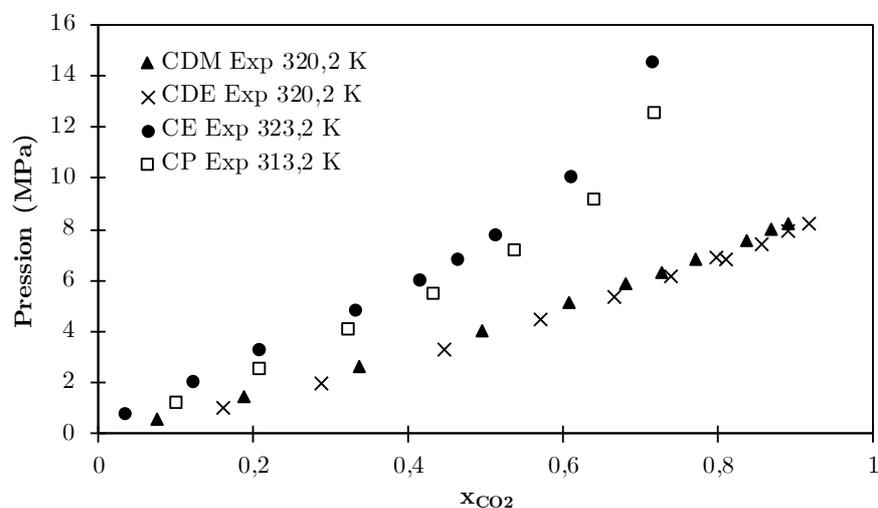


Figure 4-14 : Diagrammes $P-x_{CO_2}$ pour les systèmes CO_2 +carbonates organiques aux températures plus proches à 320,2K. CDM : carbonate de diméthyle, CDE : carbonate de diéthyle, CE : carbonate d'éthylène, CP : carbonate de propylène.

Pour rappel, la classification des LEGs est basée sur la solubilité du CO₂ et l'expansion volumique qui y est associée[1]. Si on observe le cas des acétates d'alkyle (Figure 4-1 à Figure 4-4) ou du 2-méthyltétrahydrofurane (Figure 4-12), la pression nécessaire pour atteindre une fraction molaire de 0,5 à température proche de l'ambiante (298,2K) est relativement basse (2,5 – 3,0 MPa). Pour l'anisole (Figure 4-9), le vétratrole (Figure 4-10)

et la γ -valérolactone (Figure 4-11) à 313,2K la pression nécessaire pour arriver à cette même fraction molaire est du même ordre pour les trois composés (5,0 – 5,5 MPa à 313,2K) mais supérieure à celle correspondant aux acétates d'alkyle (3,0 – 3,5 MPa à 313,2K). En ce sens, les carbonates d'éthylène et propylène, membres de la famille des organiques cycliques (Figure 4-7 et Figure 4-8) présentent donc une solubilité inférieure et donc la pression nécessaire pour atteindre à ces concentrations est notablement supérieure, phénomène qui situe ces deux solvants dans la limite de la catégorie de Classe II (solubilité et expansion volumique élevées) et se rapprochent de la Classe III (solubilité et expansion volumique modérées), classe dont les liquides ioniques sont les composants les plus représentatifs. Si on analyse le comportement d'un liquide ionique en présence de CO₂, comme par exemple le système CO₂+[HMIm][Tf₂N] (Figure 4-15-b), lorsqu'on le compare avec le système CO₂+carbonate d'éthylène (Figure 4-15-a), on observe une similarité dans la tendance des courbes de solubilité. En effet, pour le liquide ionique, il existe **une région d'immiscibilité** au-delà d'une fraction molaire proche de $x_{CO_2}=0,8$ [204]. Pour le système CO₂+carbonate d'éthylène (Figure 4-15-a), on peut suspecter la présence d'une zone d'immiscibilité, car la pression d'équilibre semble augmenter très rapidement à partir de $x_{CO_2}=0,65$.

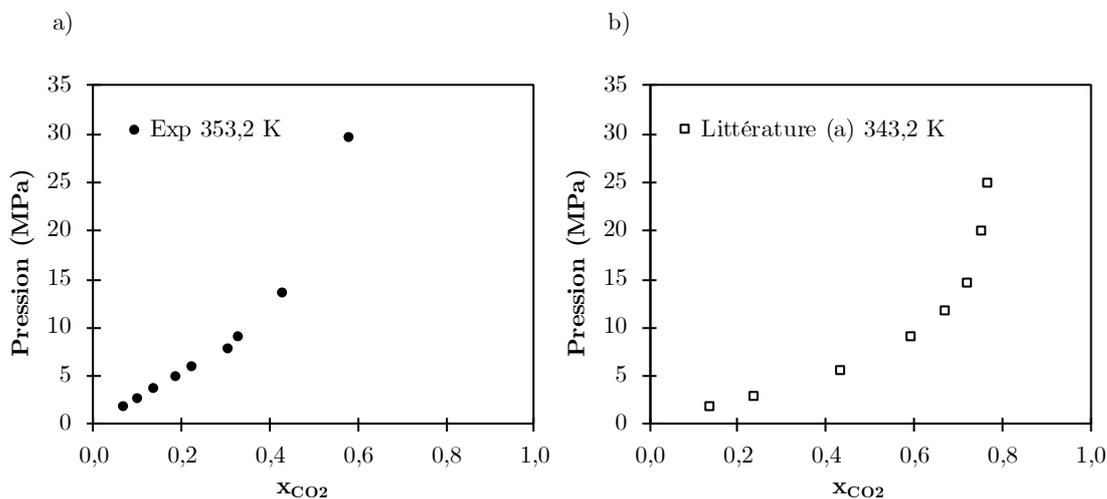


Figure 4-15 : Diagramme P- x_{CO_2} pour les systèmes CO₂+carbonate d'éthylène à 353,2K et CO₂+[HMIm][Tf₂N] à 343,2K. Référence a) [205].

Dans les diagrammes P- x_{CO_2} de tous les solvants étudiés ici on observe une relation quasi linéaire pour les faibles pressions et concentrations de CO₂ (en dessous de $x_{CO_2}=0,2$). Par exemple pour le système CO₂+ γ -valérolactone (GVL), dans la Figure 4-16, le comportement à basse concentration, en accord avec Deng *et al.*[168], permettrait d'utiliser une loi de type « loi de Henry » qui énonce qu' « À température constante et à l'équilibre, la quantité de gaz dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide ». Cette proportionnalité existe essentiellement aux faibles pressions. Deng *et al.*[168] ont calculé les constantes de Henry vis-à-vis du CO₂ pour plusieurs solvants biosourcés. Notons d'ailleurs qu'à basse température, la pression partielle du CO₂ est très proche de la pression totale du système, du fait à la faible volatilité de la GVL.

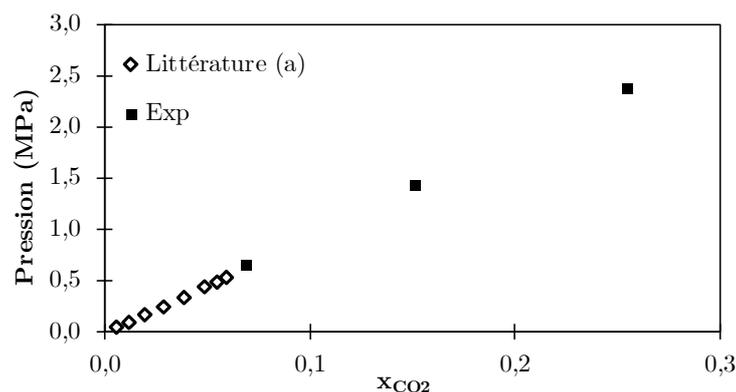


Figure 4-16 : Diagramme $P-x_{CO_2}$ pour le système $CO_2+\gamma$ -valérolactone à basses concentrations à 313,2K. Référence: [168].

Si on considère la pression partielle du solvant négligeable, surtout à basses températures, on accepte l'hypothèse que la pression totale est égale à la pression partielle du CO₂. Une analyse rapide des données de solubilité permet d'estimer les constantes de Henry (K_H) qui nous permettent à leur tour d'estimer la quantité du gaz dissout dans le liquide. Les K_H sont présentées dans le Tableau 4-1 pour chaque solvant, avec la température de détermination (T) et un intervalle de validité, correspondant à l'intervalle où la courbe de tendance linéaire a une valeur de « R » supérieur à 0,999.

Solvant	T	K_H	Intervalle de validité	T	K_H	Intervalle de validité
	(K)	(MPa)	(x_{CO_2})	(K)	(MPa)	(x_{CO_2})
Acétate de Méthyle	298,2	4,32	0,3	333,2	10,15	0,25
	313,2	6,08	0,25	393,2	11,02	0,1
Acétate d'éthyle	298,2	4,59	0,4	333,2	9,99	0,4
	313,2	5,78	0,45	393,2	13,57	0,3
Acétate de Propyle	298,2	4,85	0,2	333,2	9,84	0,2
	313,2	5,64	0,3	393,2	16,05	0,2
Acétate d'Isoamyle	298,2	3,89	0,3	333,2	7,44	0,1
	313,2	5,59	0,3	393,2	9,89	0,1
Carbonate de diméthyle	310,2	5,76	0,4	330,2	8,31	0,4
	320,2	7,48	0,4	373,2	16,66	0,4
Carbonate de diéthyle	320,2	6,04	0,15	340,2	7,6	0,2
	330,2	7,2	0,2	373,2	10,47	0,15
Carbonate d'éthylène	323,2	22,71	0,4	373,2	32,17	0,2
	353,2	24,83	0,2			
Carbonate de propylène	313,2	12,38	0,15	353,2	17,75	0,2
	333,2	14,3	0,15	373,2	23,01	0,2
Anisole	313,2	11,49	0,35	353,2	16,3	0,3
	333,2	12,83	0,2	373,2	18,57	0,3
Vératrole	313,2	9,55	0,1	353,2	20,83	0,2

Solvant	T	K _H	Intervalle de validité	T	K _H	Intervalle de validité
	(K)	(MPa)	(x _{CO2})	(K)	(MPa)	(x _{CO2})
γ-valérolactone	323,2	15,69	0,1	393,2	27,51	0,2
	313,2	7,79	0,35	353,2	14,06	0,2
	333,2	12,92	0,35	373,2	17,84	0,2
2-méthyltétra-	293,2	4,21	0,4	333,2	8,46	0,3
hydrofurane	313,2	6,5	0,4	353,2	9,66	0,25

Tableau 4-1 : Constantes d'Henry (K_H) et intervalles de validité pour les différents solvants à plusieurs températures.

S'il est clair que la nature des solvants joue un rôle prépondérant dans la solubilité du CO₂, on peut alors imaginer que l'utilisation d'un mélange de deux solvants totalement miscibles, mais présentant une affinité différente pour le CO₂, puisse éventuellement amener à des effets inattendus, comme par exemple avoir une influence sur la miscibilité des deux solvants. Cet effet est présent dans le système ternaire formé par CO₂, H₂O et γ-valérolactone, rapporté par Bourne *et al.*[206], qui à basse pression présente une seule phase liquide (H₂O+GVL) et une phase gazeuse (CO₂), comme on le voit sur la Figure 4-17-a) (un colorant a été ajouté pour une meilleure visualisation). Cependant, comme on le voit sur la Figure 4-17-b, à 2,7 MPa et 21 °C, la phase liquide se sépare en deux phases : une phase aqueuse (basse solubilité du CO₂ dans l'eau) et une phase CO₂+γ-valérolactone (haute solubilité du CO₂).

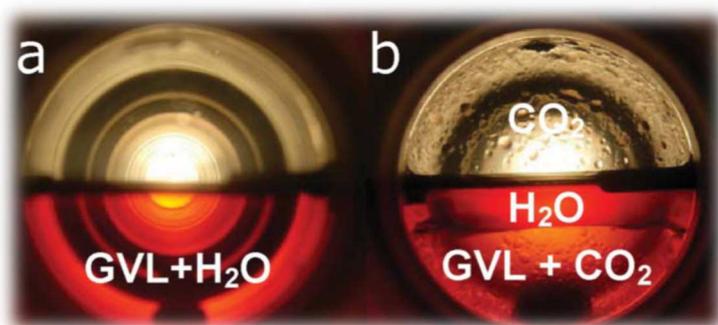


Figure 4-17 : a) Système binaire H₂O+GVL à pression ambiante (phase liquide homogène) ; b) Système ternaire CO₂+H₂O+GVL à 21 °C et 2,7 MPa (phase liquide hétérogène). GVL : γ-valérolactone. Photos d'après Réf : [206].

Nous avons testé une configuration similaire en choisissant deux des solvants étudiés ici, avec des solubilités du CO₂ les plus différentes possibles. Le système formé par CO₂, acétate d'éthyle (AE) et carbonate de propylène (CP) met en évidence ce phénomène (Figure 4-18). A partir des phases liquides AE et CP, initialement totalement miscibles à pression ambiante, une mise sous pression de CO₂ produit une séparation des phases liquides (ou liquides expansés) à partir de 7,9 MPa à 313,2K. La phase expansée supérieure est formée par CO₂+AE et la phase inférieure par CO₂+CP. Ce phénomène connu sous le nom de Gas Anti Solvent (GAS) est utilisé principalement pour la séparation des produits dans des réactions chimiques en les précipitant sous forme solide[207]. Comme l'objectif de cette expérience était seulement de mettre en évidence l'utilisation potentielle de ce phénomène

dans des procédés de séparation de liquides, nous n'avons pas réalisé d'analyses de composition dans les phases expansées.

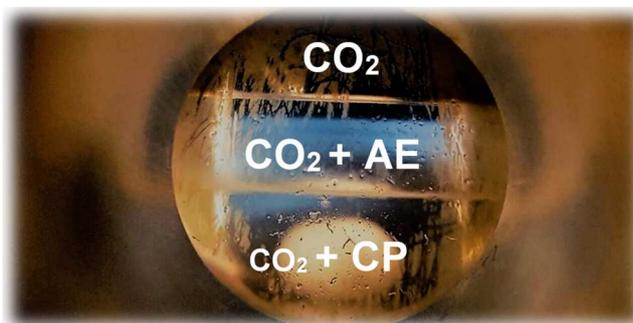


Figure 4-18 : Vue de la cellule de haute pression avec le système ternaire formé par CO₂, acétate d'éthyle (AE), carbonate de propyle (CP) à 313,2K °C et 7,9 MPa (phase liquide hétérogène).

Nous avons mentionné en début de chapitre l'alternative que constitue l'utilisation d'EOS pour l'établissement des diagrammes de phase. On peut observer (Figure 4-1 à Figure 4-4) que l'utilisation de cet outil donne des résultats très corrects. En particulier, cette méthode est intéressante si quelques isothermes de solubilité sont déjà disponibles dans la littérature. Ils permettent d'ajuster les paramètres d'interaction binaires, ce qui améliore fortement la capacité de calcul, soit de nouvelles isothermes ou de valeurs intermédiaires par rapport aux valeurs expérimentales. Certes l'utilisation des EOS nécessite une compétence spécifique mais cela constitue néanmoins, en complément des expérimentations physiques, un outil puissant, rapide et peu coûteux pour la détermination des équilibres de phases, la condition essentielle étant d'identifier de bonnes valeurs des paramètres d'interactions de ces équations.

4.4 Conclusions

Dans ce Chapitre nous avons présenté les résultats de nos propres déterminations physiques des équilibres de phase des systèmes de LEGs étudiés ici, avec une comparaison avec les données de la littérature quand elles étaient disponibles. Dans quelques cas la comparaison avec des calculs par équations d'état a également été proposée.

La méthode expérimentale statique-synthétique, déjà validée plusieurs fois par d'autres auteurs, s'est montrée appropriée pour l'obtention de données expérimentales pour les systèmes des solvants biosourcés expansés par du CO₂. La comparaison des déterminations physiques avec les données de la littérature disponibles a montré un très bon accord.

En outre de la température, la nature des solvants détermine la pression nécessaire pour atteindre certaines concentrations de CO₂, différenciant ainsi les solvants en fonction de leur affinité pour ce gaz : haute solubilité (acétates, etc.) et solubilité modérée (carbonates cycliques). Dans le cas des acétates, la longueur de la chaîne alkyle a eu un très faible effet sur la solubilité du CO₂, contrairement aux carbonates qui présentent des solubilités complètement différentes entre carbonates linéaires (haute solubilité) et cycliques (solubilité modérée). Cette différence peut permettre par exemple la séparation de phase de ces composés initialement miscibles grâce à la répartition différenciée du CO₂ dans les phases liquides, mise en évidence qualitativement dans ce chapitre dans le cas du le système acétate d'éthyle et carbonate de propyle. Cet effet est connu sous le nom de "Gas Anti-Solvent" (GAS).

Dans tous les cas déterminés ici, la concentration du CO₂ est apparue quasi proportionnelle à la pression pour des faibles fractions molaires de CO₂ (en dessous de 0,2), ce qui permet l'utilisation de la Loi de Henry qui décrit justement cette proportionnalité.

Enfin, les EOS ont été utilisés pour le calcul des données de solubilité pour les acétates et ont montré une bonne précision, en particulier quand les paramètres d'interaction binaires ont pu être ajustés à partir de données expérimentales.

Chapitre 5 : Etude de la polarité

5.1 Introduction

Dans le présent chapitre seront présentés les résultats des déterminations de polarité des systèmes expansés par du CO₂, et seront également analysés de façon générale les comportements des solvants étudiés.

Dans le Chapitre 2 nous avons discuté des différentes façons de classifier les solvants, soit par des approches théoriques qui considèrent au niveau quantique les structures moléculaires et leurs interactions soluté-solvant (COSMO-RS, etc.), soit à partir des propriétés déterminées avec l'expérimentation physique (solvants non-polaires, polaires protiques, aprotiques, échelles de polarité, etc.). Parmi ces dernières, plus de 180 échelles de polarité ont été listées par Katritsky *et al*[19]. Dans ce contexte, l'échelle de Kamlet-Taft, basée sur des paramètres solvatochromiques, a été choisie ici pour caractériser les solvants, dans le but de quantifier la variation de la polarité quand ils sont mis en contact avec du CO₂ sous pression.

5.1.1 Paramètres de Kamlet-Taft

- Pour rappel, les paramètres compris dans l'échelle de Kamlet-Taft sont :
- l'acidité ou capacité de donner de liaisons hydrogène (paramètre α)
 - la basicité ou capacité d'accepter des liaisons hydrogène (paramètre β)
 - la dipolarité/polarisabilité ou capacité de stabiliser un dipôle induit (paramètre π^*).

Dans la Figure 5-1 on peut observer comment différents solvants aprotiques sont positionnés en fonction de leur polarisabilité (π^*) et basicité (β)[126]. Le paramètre α (acidité) pour tous ces solvants aprotiques est égal à 0 du fait du manque de protons labiles, *i.e.*, un groupe OH⁻ ou NH⁻. Les solvants étudiés dans le présent travail et traités particulièrement dans ce chapitre appartiennent à ce groupe, et donc leur paramètre α est nul.

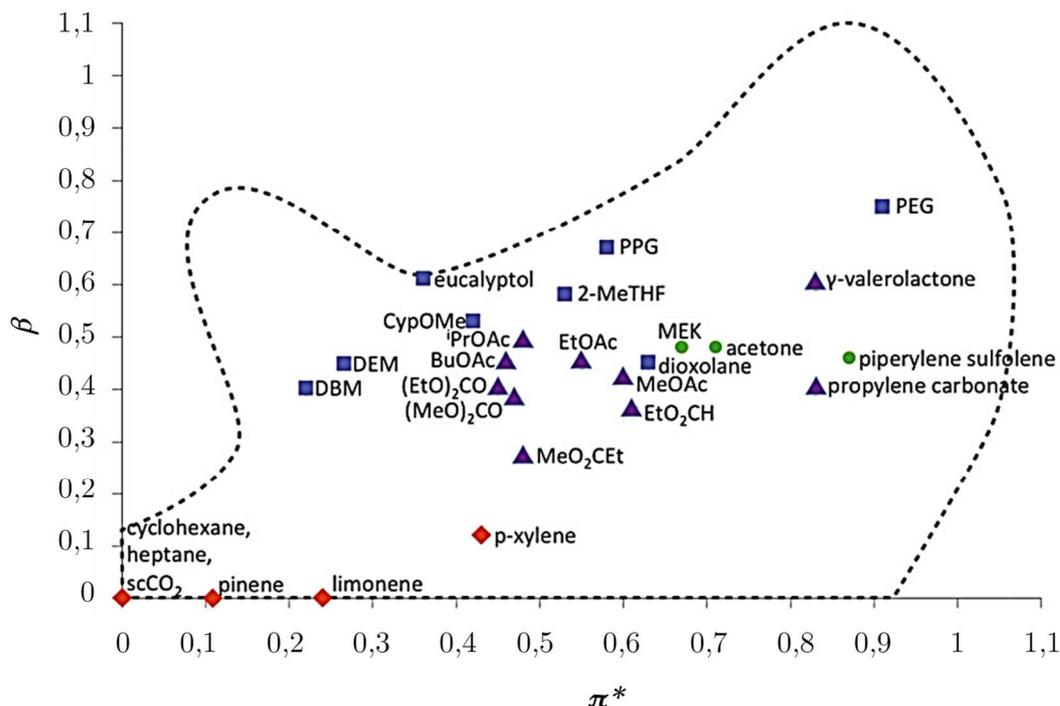


Figure 5-1 : Solvants aprotiques présentés en fonction de leur basicités (ou capacité d'accepter de liaisons hydrogènes (β)) et de leur dipolarité/polarisabilité (π^*). Les solvants incluent éthers (■), esters (▲), hydrocarbures (♦), et autres (●) [126].

On peut ainsi voir comment les paramètres de basicité et dipolarité peuvent varier largement entre les solvants purs, comme l'acétate d'éthyle (EtOAc, $\pi^*=0,56$ et $\beta=0,44$), et le CO₂ supercritique pur (π^* et β aux alentours de 0). Ainsi, **la capacité de modulation de ces paramètres en couplant un solvant biosourcé et du CO₂ est importante.**

5.1.2 Détermination solvatochromique et calcul du paramètre π^*

Pour rappel, le solvatochromisme est la capacité de certains solutés de réagir aux changements dans le milieu solvant en modifiant leur couleur. La variation de la couleur de ces molécules dites « sondes solvatochromiques », entendu comme la variation de la longueur d'onde absorbée ou émise, peut être lié à la variation des propriétés du milieu. L'étude des sondes solvatochromiques et de leurs diverses applications ne font pas partie du présent travail. Certains exemples ont cependant été discutés dans le Chapitre 3 dans le but de faire référence aux différents travaux qui existent sur ce domaine.

Pour ce travail, le Rouge de Nil a été utilisé en tant que sonde solvatochromique du fait de sa capacité à mettre en évidence les changements de polarité[208]–[210], et également parce que la longueur d'onde absorbée se situe dans la zone du UV-VIS pour la plupart de solvants, et en particulier pour tous les solvants étudiés dans ce travail.

L'interaction entre le solvant le Rouge de Nil produit un déplacement hypsochromique (diminution de la longueur d'onde λ) que, comme déjà expliqué dans le Chapitre 3, dans la gamme de polarités attendue est suffisant pour le détecter avec les appareils à disposition. On observe ce déplacement par exemple dans la Figure 5-2 pour l'acétate de méthyle à 313,2 K. Plus la pression augmente, plus la concentration de CO₂

dans la phase expansée augmente et produit un changement dans le spectre d'absorption du Rouge de Nil.

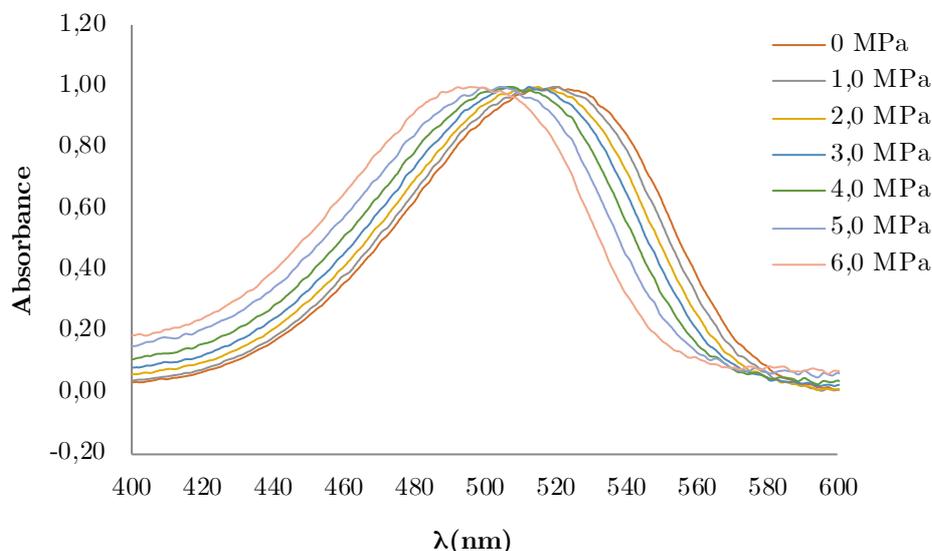


Figure 5-2 : Déplacement hypsochromique (diminution de λ) par rapport à la pression du Rouge de Nil dans l'acétate de méthyle à 313,2 K.

La relation entre la polarité du milieu et la longueur d'onde absorbée par la molécule du Rouge de Nil a été étudiée par Mistry *et al.*[211] faisant une différence entre solvants protiques (ou Donneurs de Liaisons Hydrogène - HBD) et aprotiques (soit Non-Liant Hydrogène ou Accepteur de Liaisons hydrogène - NHB). Ainsi, tous les alcools sont mis à part dans le groupe HBD ; et les éthers, esters, carbonates, etc. sont référencés comme NHB. Les auteurs ont comparé les paramètres π^* de plusieurs solvants avec à la longueur d'onde absorbée par le Rouge de Nil dissout dans chaque solvant (Tableau 5-1). Ensuite ils ont corrélé ces valeurs en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde) et ainsi obtenu une seule équation qui leur a permis recalculer les valeurs de π^* (voir Figure 5-3).

Solvant	λ_{\max} (nm)	(ν_{\max}) (kK)	π^*	
	Rouge de Nil		littérature	calculé
Dichlorométhane	537,2	18,62	0,802	0,812
Cyclohexane	501,4	19,94	0,000	0,034
Toluène	522,9	19,12	0,540	0,503
Dichloroéthane	537,4	18,61	0,807	0,810
Acétone	532,0	18,80	0,683	0,677
Acétonitrile	534,0	18,73	0,731	0,727
DMSO	548,8	18,22	1,000	1,039
Tetrahydrofurane	525,0	19,05	0,580	0,553
Ether	512,1	19,53	0,273	0,266

Solvant	λ_{max} (nm)	(ν_{max}) (kK)	π^*	π^*
	Rouge de Nil		littérature	calculé
N,N-Diméthyle formamide	541,7	18,46	0,880	0,880

Tableau 5-1 : Données du solvatochromisme du Rouge de Nil à pression ambiante pour des solvants aprotiques NHB. Adapté du Réf. [211]

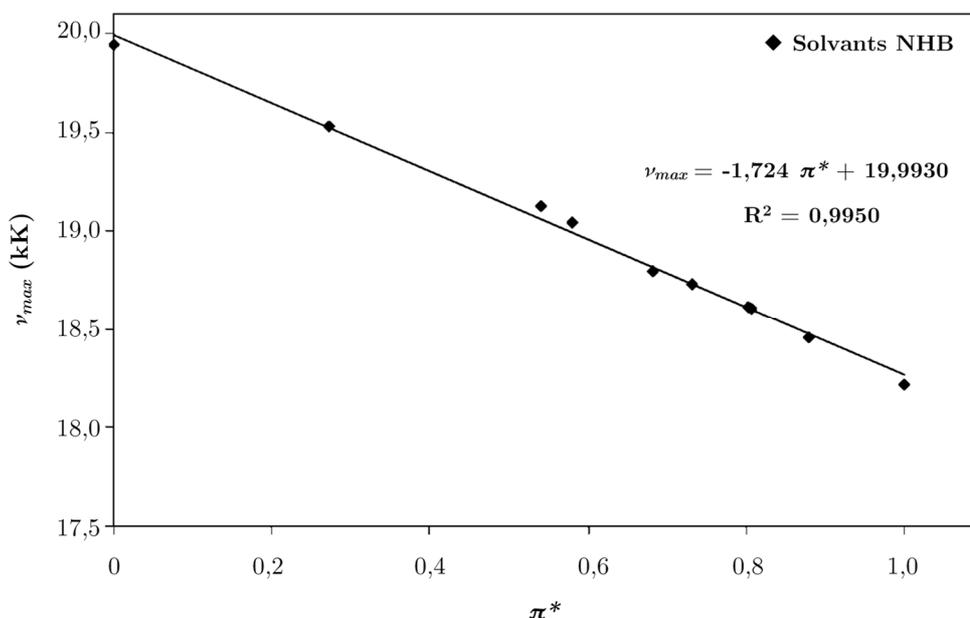


Figure 5-3 : Relation entre le nombre d'onde et le paramètre π^* pour les solvants NHB. Adapté de [211].

La corrélation montrée dans la Figure 5-3 a été utilisée lors du présent travail pour calculer les paramètres π^* des systèmes expansés par du CO₂ en fonction de la pression. Les valeurs de longueur d'onde pour l'absorption maximale (λ_{max}), donnée en nanomètres (nm), a été convertie en unités de nombre d'onde (ν_{max}) (nm⁻¹), et puis en kiloKaiser, kK (1 nm⁻¹ = 10 000 kK). L'équation à utiliser alors pour calculer le paramètre π^* en partant de la longueur d'onde est l'Équation 5.1 où λ_{max} doit être exprimée en nm.

$$\pi^* = \frac{(\lambda_{max}^{-1} * 10000) - 19,993}{-1,724} \quad (5.1)$$

5.2 Thermochromisme

La sonde utilisée lors des mesures solvatochromiques, le Rouge de Nil, présente un comportement particulier en fonction de la température. Plus précisément, en parallèle des changements de polarité, la longueur d'onde absorbée varie en fonction de la température. Ce phénomène, que l'on appelle « thermochromisme » [209], [212], doit être pris en compte dans le calcul des valeurs de la polarité.

Toutes les déterminations présentées dans ce Chapitre ont été réalisées à température constante, mais les déterminations expérimentales ont dû être ajustées en

fonction de ce phénomène de thermochromisme. Dans la Figure 5-4 on peut observer la variation de la longueur d'onde maximale d'absorption du Rouge de Nil dans l'acétate de méthyle pur par rapport à la température. Dû à la précision du capteur (0.1K), la température a été arrondie au premier décimal.

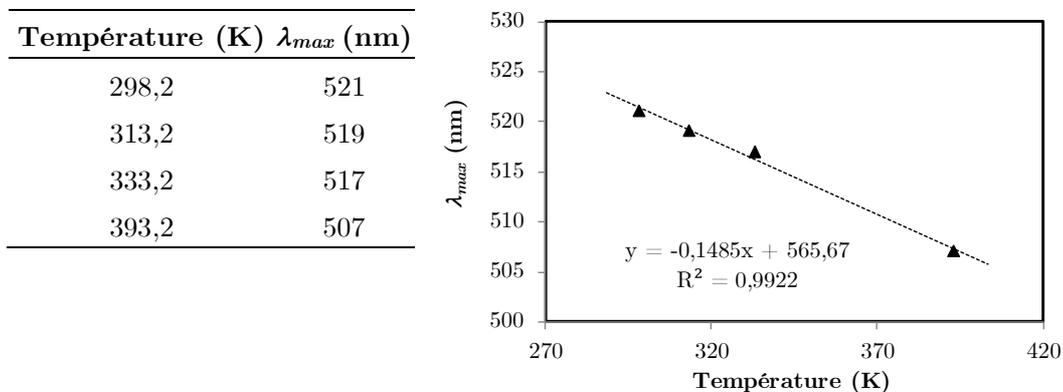


Figure 5-4 : Variation de λ_{max} avec la température pour le Rouge de Nil dans l'acétate de méthyle pur.

Il est important de remarquer également que la précision du spectromètre est de 1 nm, ce qui va avoir des conséquences sur la précision des valeurs du π^* « corrigé ».

Pour la détermination de la polarité, le thermochromisme a été évalué dans tous les solvants purs aux différentes températures étudiées ici, et son effet évalué et pris en compte, comme sera expliqué à la suite.

5.2.1 Déplacement thermochromique dans les solvants purs

Dans la Figure 5-5, la Figure 5-6 et la Figure 5-7 on peut voir l'effet de la température sur la fréquence d'absorption maximale du Rouge de Nil pour les solvants étudiés.

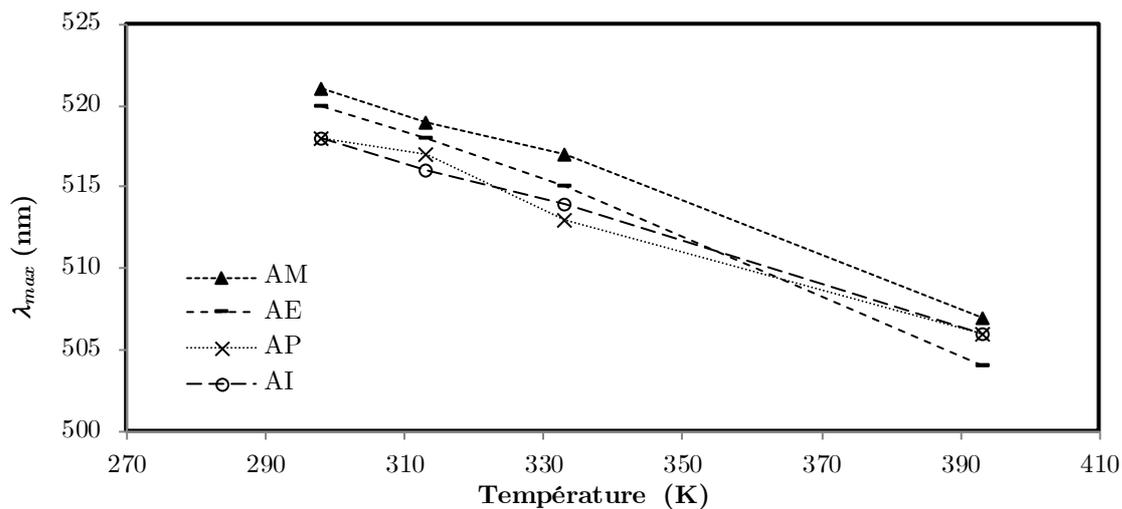


Figure 5-5 : Variation de λ_{max} avec la température du Rouge de Nil dans les acétates d'alkyle.

AM=acétate de méthyle, AE=acétate d'éthyle, AP=acétate de propyle et AI=acétate d'isoamyle.

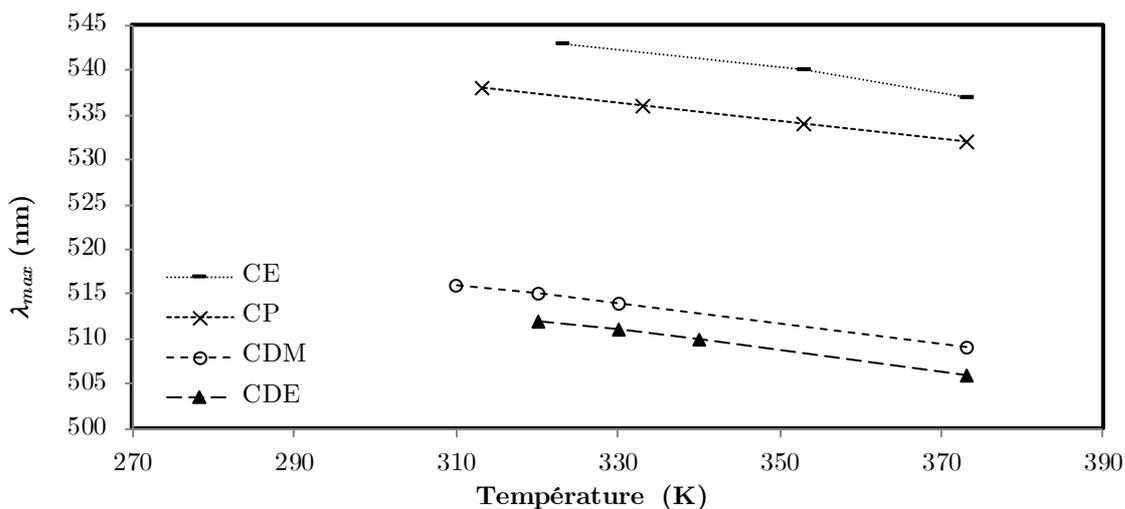


Figure 5-6 : Variation de λ_{max} avec la température du Rouge de Nil dans les carbonates organiques.

CDM=carbonate de diméthyle, CDE=carbonate de diéthyle, CE=carbonate d'éthylène et CP=carbonate e propylène.

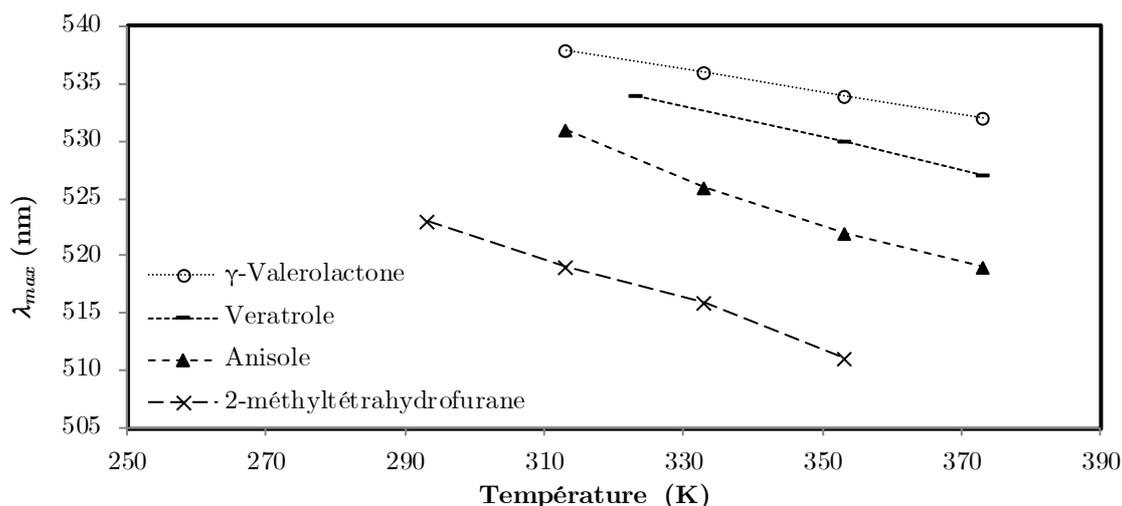


Figure 5-7 : Variation de λ_{max} avec la température du Rouge de Nil dans l'anisole, le vétratole, la γ -valerolactone et le 2-méthyltétrahydrofurane.

Comme on peut l'observer dans les figures précédentes, la réponse thermochromique est approximativement linéaire. Cette réponse linéaire du Rouge de Nil a été rapportée dans la littérature pour certains solvants comme l'acétone[209]. Les relations thermochromiques sont affichées pour tous les solvants dans le Tableau 5-2 sous la forme d'une fonction linéaire $f(x) = ax + b$.

Solvant	Abréviation	a	b	R^2
Acétate de Méthyle	AM	-0,1485	565,67	0,9922
Acétate d'Ethyle	AE	-0,1708	571,37	0,9964
Acétate de Propyle	AP	-0,1298	556,92	0,9882
Acétate de Isoamyle	AI	-0,126	555,64	0,9980
Carbonate de Diméthyle	CDM	-0,1121	550,87	0,9989
Carbonate de Diéthyle	CDE	-0,1142	548,70	0,9978
Carbonate d'Ethylène	CE	-0,1142	581,43	0,9868
Carbonate de Propylène	CP	-0,1000	569,32	1,0000
Anisole	Ani	-0,2000	593,14	0,9877
Vétratole	Vera	-0,1395	579,13	0,9989
γ -Valerolactone	GVL	-0,1000	569,32	1,0000
2-Méthyltetrahydrofurane	MeTHF	-0,1950	580,27	0,9909

Tableau 5-2 : Relations de thermochromisme pour tous les solvants.

En moyenne pour les solvants étudiés, le λ_{max} diminue de 0,1378 nm/K, valeur comprise entre les carbonates (environ -0,1 nm/K) et le 2-méthyltetrahydrofurane (-0,195 nm/K). D'après cette différence dans les coefficients directeurs (a), il est important de remarquer que, malgré le comportement général du Rouge de Nil dont le λ_{max} diminue avec la température dans tous les solvants étudiés ici, on ne peut pas donner une valeur fixe pour cette variation et avoir une équation générale, car elle dépend aussi de la nature

du solvant. Parmi les causes qui expliquent les changements dépendants de la température dans le spectre d'absorption UV-VIS il faut considérer : l'effet de la température dans l'index de réfraction du solvant, l'effet de la température sur la distribution de Boltzmann entre les niveaux d'énergie vibratoire et rotationnelle d'une molécule de soluté, et les interactions entre les molécules du système dépendantes de la température, comme les interactions de liaisons hydrogène[213]. Comme la formation des liaisons hydrogène augmente lorsque la température diminue, le Rouge de Nil sera affecté alors de manière différenciée par la température selon la nature du solvant et sa capacité de former ou non des liaisons hydrogène[213].

5.2.2 Effet du thermochromisme dans la détermination de la polarité

Dans la Figure 5-8 sont présentées à titre d'exemple les valeurs de λ_{max} obtenues directement à partir des mesures spectroscopiques. On observe le décalage lié à la variation de température (pour une pression relative de $P = 0$ MPa) et à la présence croissante du CO_2 dissout dans la phase expansée, sujet qui sera traité ultérieurement.

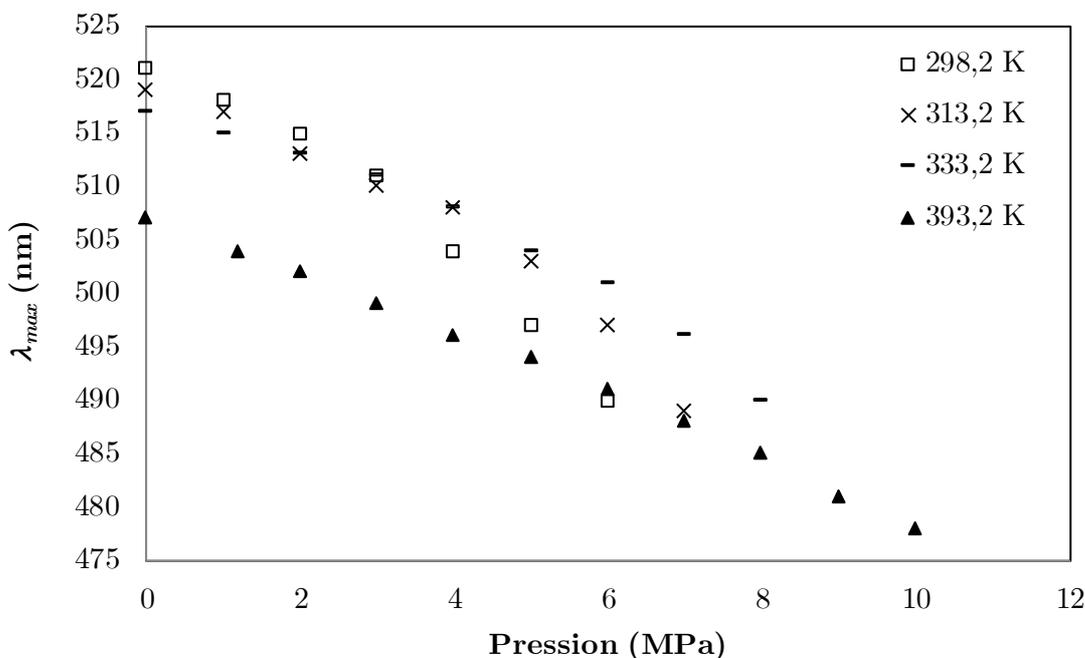


Figure 5-8 : Variation de λ_{max} par rapport à la pression pour le Rouge de Nil dans le système CO_2 +acétate de méthyle.

Le λ_{max} de l'acétate de méthyle pur est de 521 nm à la température de référence (T_{ref}) de 298,2K. Pour l'expérience réalisée à 393,2K, le λ_{max} du solvant pur revient à 507 nm, variation dû seulement au changement de température, c'est-à-dire, au thermochromisme. Donc pour éviter ce phénomène et pouvoir évaluer exclusivement l'effet de la présence de CO_2 (avec l'augmentation de la pression à différentes températures), il faut « corriger » les λ_{max} obtenus pour chaque solvant pur aux différentes températures vers la T_{ref} en utilisant les relations du Tableau 5-2, et considérer ensuite cette relation pour les λ_{max} obtenus à chaque pression étudiée. Par exemple, dans la Figure 5-9 on observe pour

l'acétate de méthyle les valeurs de λ_{\max} corrigés, avec le même point de départ pour toutes les températures (λ_{\max} à T_{ref}).

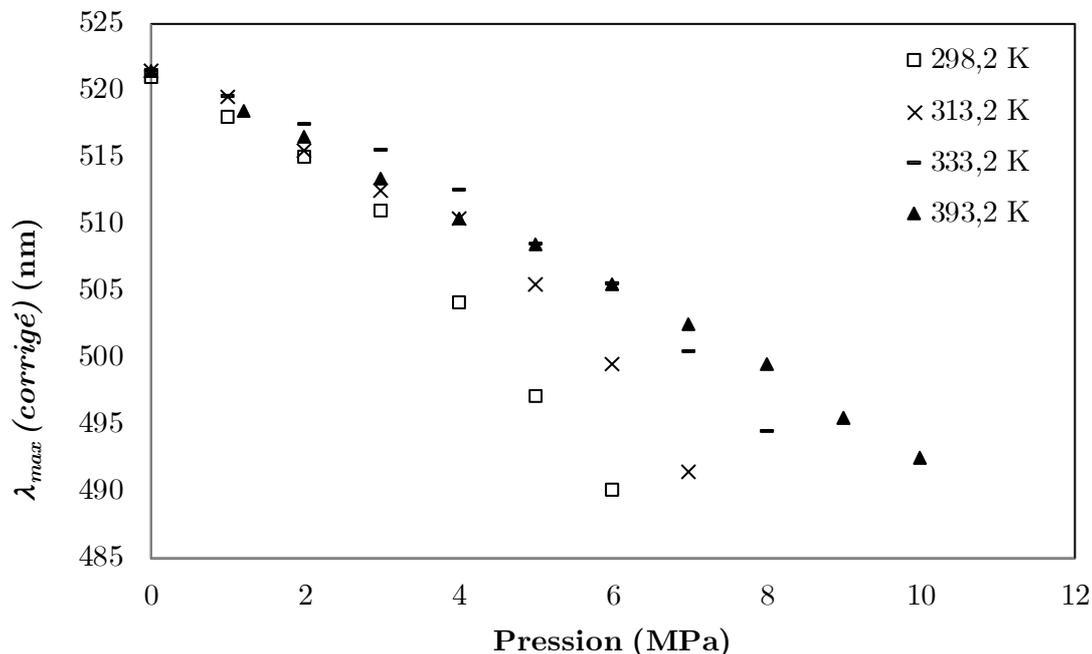


Figure 5-9 : Variation de λ_{\max} (corrigé) par rapport à la pression pour le Rouge de Nil dans le système CO_2 +acétate de méthyle.

Une fois corrigées les valeurs de λ_{\max} avec les relations obtenues pour les différents solvants purs (Tableau 5-2) on peut calculer les paramètres π^* avec l'Équation 5.1 (générale).

La température de référence (T_{ref}) utilisée pour le calcul de la valeur de π^* pour chaque solvant pur était de 298,2K, à exception du 2-méthyltétrahydrofurane, calculé à 293,2K, et du carbonate d'éthylène, calculé à 323,2K dû à son point de fusion plus élevé.

5.3 Détermination du paramètre π^*

La polarité, exprimée au travers du paramètre π^* de l'échelle multiparamétrique de Kamlet-Taft, a été évaluée pour les solvants purs et expansés par le CO_2 .

Pour les solvants purs, le Tableau 5-1 présente les valeurs de π^* calculées avec l'Équation 5.1 à la température de référence, avec les valeurs disponibles dans la littérature. Pour rappel, la précision du spectromètre étant de 1 nm conduit à une précision de 0,025 pour π^* .

Solvant	Abréviation	π^* calculé	T° référence	π^* littérature	Erreur	Réf
Acétate de méthyle	AM	0,47	298,2 K	0,60	-0,13	[120]
Acétate d'éthyle	AE	0,45	298,2 K	0,55	-0,1	[120]
Acétate de propyle	AP	0,40	298,2 K	0,48	-0,08	[126]

Solvant	Abréviation	π^* calculé	T° référence	π^* littérature	Erreur	Réf
Acétate d'isoamyle	AI	0,40	298,2 K	-	-	-
Carbonate de diméthyle	CDM	0,38	298,2 K	0,38	0,0	[120]
Carbonate de diéthyle	CDE	0,31	298,2 K	0,45	-0,14	[120]
Carbonate d'éthylène	CE	0,91	323,2 K	-	-	-
Carbonate de propylène	CP	0,85	298,2 K	0,83	0,02	[120]
Anisole	Ani	0,73	298,2 K	0,73	0,0	[120]
Vératrole	Vera	0,81	298,2 K	-	-	-
γ -valerolactone	GVL	0,85	298,2 K	0,83	0,02	[126]
2-méthyltetrahydrofurane	MeTHF	0,50	293,2 K	0,53	-0,03	[126]

Tableau 5-3 : Paramètres π^* calculés vs littérature pour les solvants purs.

Il est important rappeler pour cette méthode de mesurer la polarité[10], que Kamlet, Taft et Abboud ont donné arbitrairement au cyclohexane et au DMSO les valeurs de 0 et 1 respectivement, pour permettre la comparaison avec le reste des solvants. Dans le Tableau 5-4 sont rappelées les valeurs de π^* de quelques solvants purs.

Solvant	π^*
DMSO	1,0
N-méthyle pyrrolidinone	0,92
Acétonitrile	0,75
THF	0,58
Toluène	0,54
Ethanol	0,54
n-décane	0,03
n-pentane	-0,08

Tableau 5-4 : Valeurs de π^* pour quelques solvants organiques[10]

Les résultats de la détermination du paramètre π^* pour les systèmes expansés seront exposés par la suite, classifiés par groupes de familles : acétates d'alkyle, carbonates organiques, et autres. Tous ces résultats feront l'objet de commentaires communs dans le paragraphe 5.3.4 - Discussion.

5.3.1 Groupe : Acétates d'alkyle

Les résultats de la détermination du paramètre π^* dans les acétates d'alkyle sont présentés de la Figure 5-10 à la Figure 5-13, à différentes températures pour des pressions relatives allant jusqu'à 10 MPa.

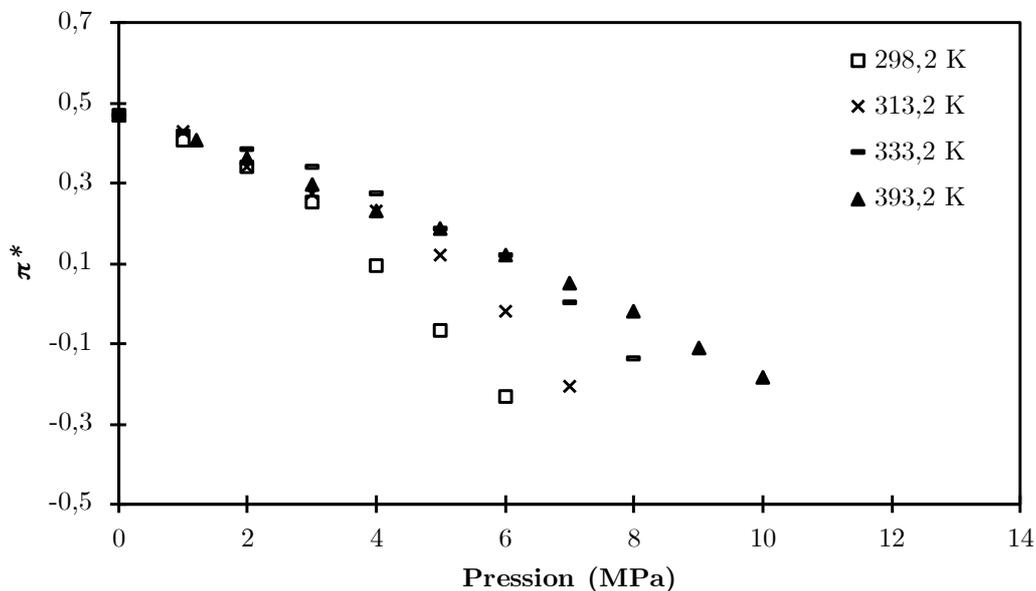


Figure 5-10 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système CO_2 +acétate de méthyle à différentes températures.

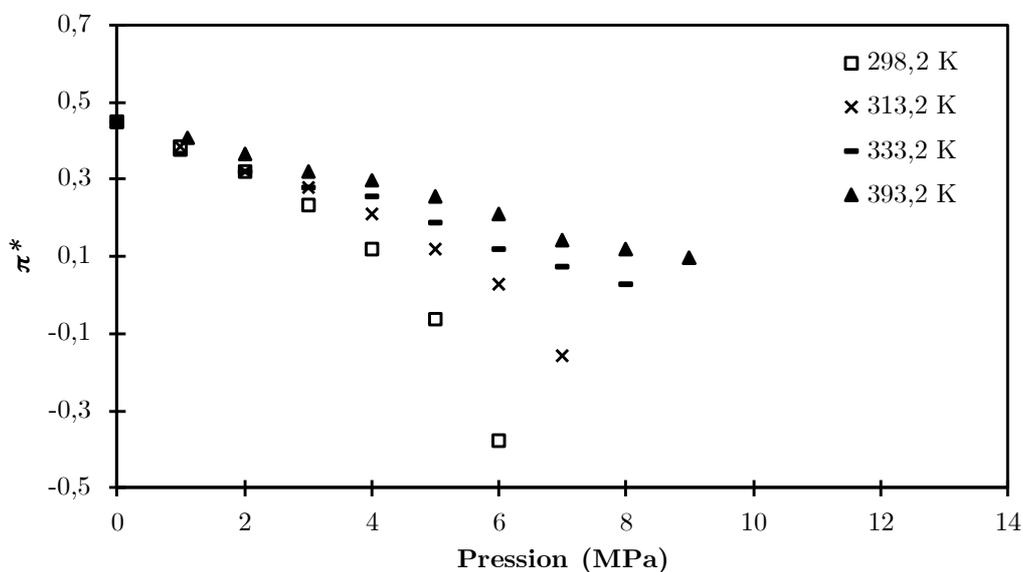


Figure 5-11 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système CO_2 +acétate d'éthyle à différentes températures.

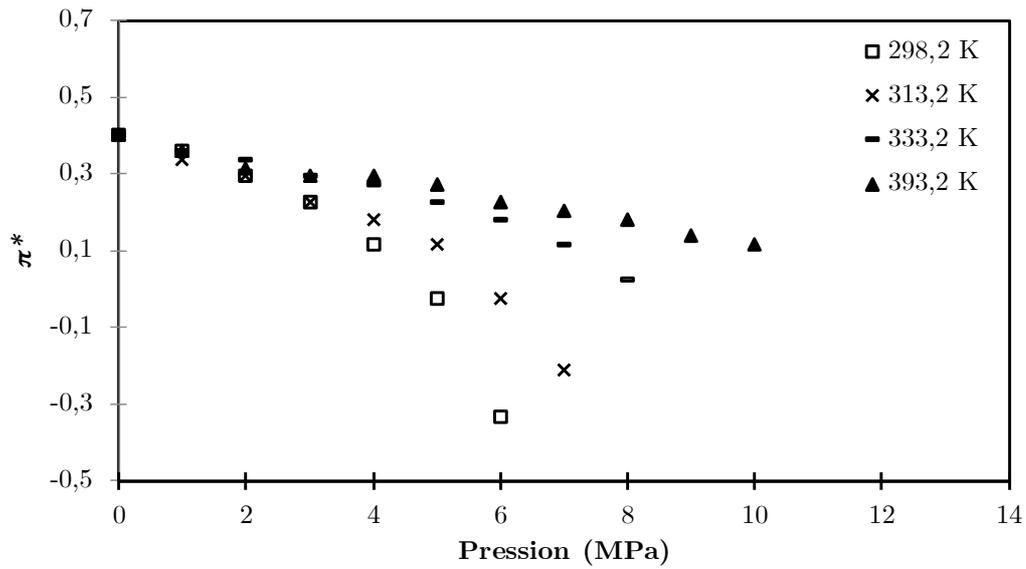


Figure 5-12 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système CO_2 +acétate de propyle à différentes températures.

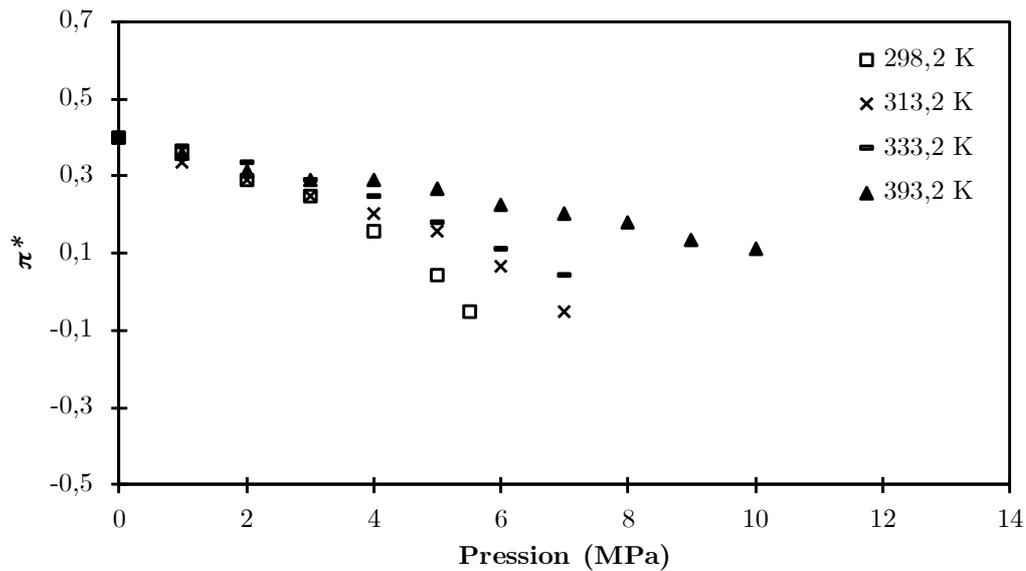


Figure 5-13 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système CO_2 +acétate d'isoamyle à différentes températures.

5.3.2 Groupe : Carbonates Organiques

Les résultats de la détermination du paramètre π^* dans les carbonates organiques sont présentés de la Figure 5-14 à la Figure 5-17, à différentes températures.

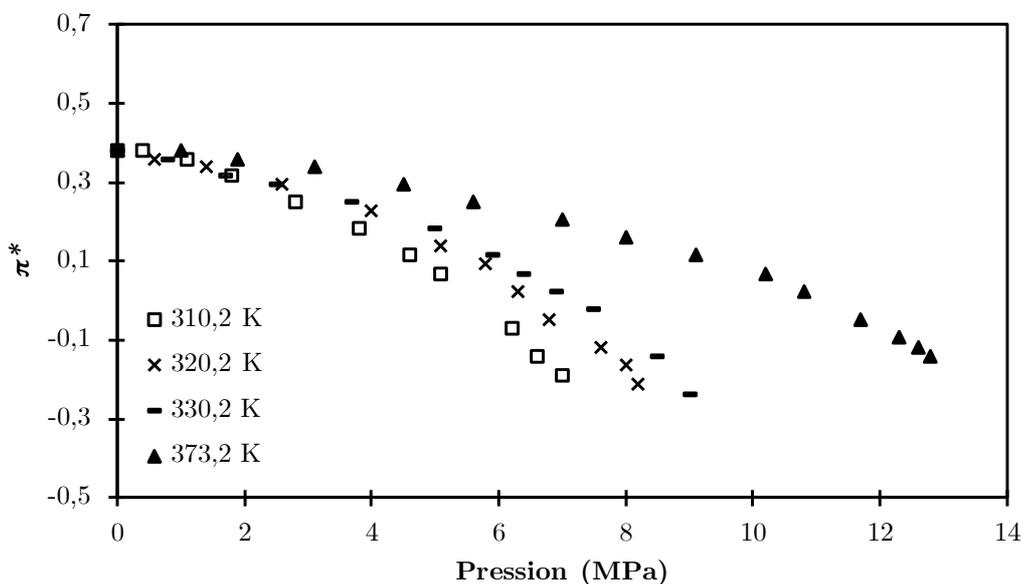


Figure 5-14 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système CO_2 +carbonate de diméthyle à différentes températures.

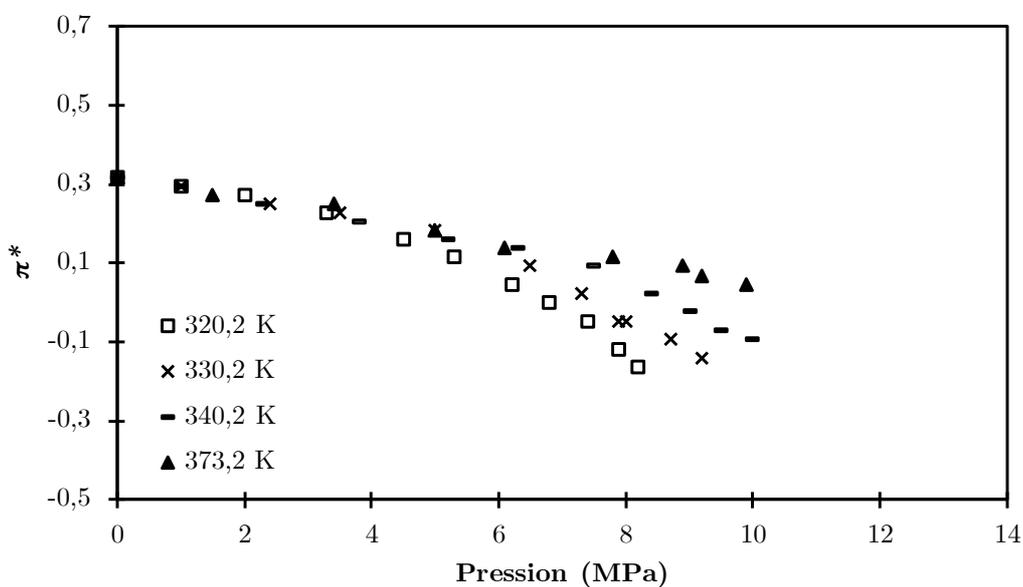


Figure 5-15 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système CO_2 +carbonate de diéthyle à différentes températures.

Pour les carbonates cycliques, la variation du paramètre π^* s'est produite à des pressions relatives bien plus élevées, car la solubilité de CO_2 est considérablement inférieure (voir Figure 4-7 et Figure 4-8). En même temps, le π^* du solvant pur est aussi plus élevé.

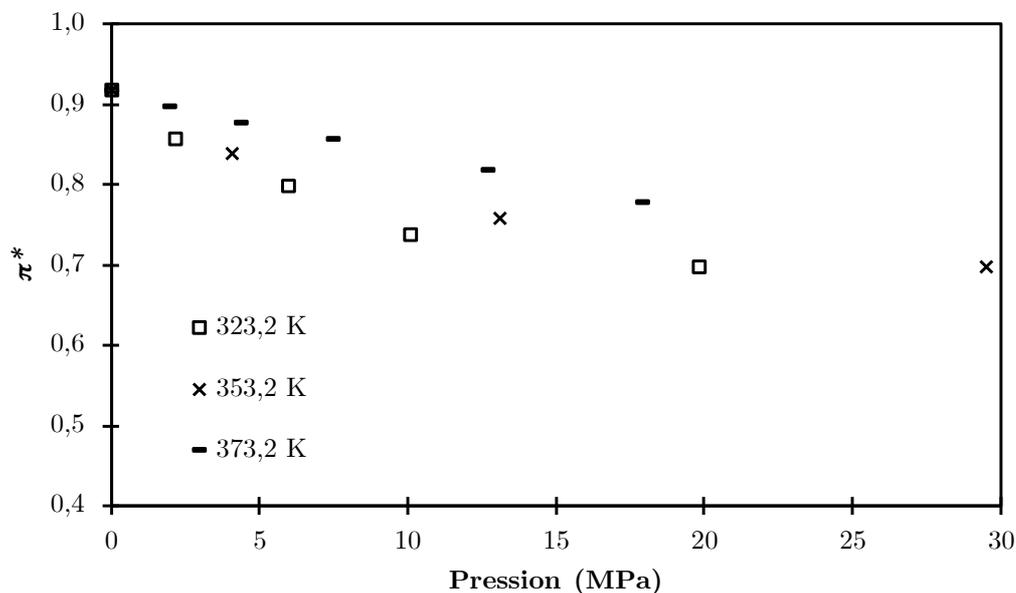


Figure 5-16 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système CO_2 +carbonate d'éthylène à différentes températures.

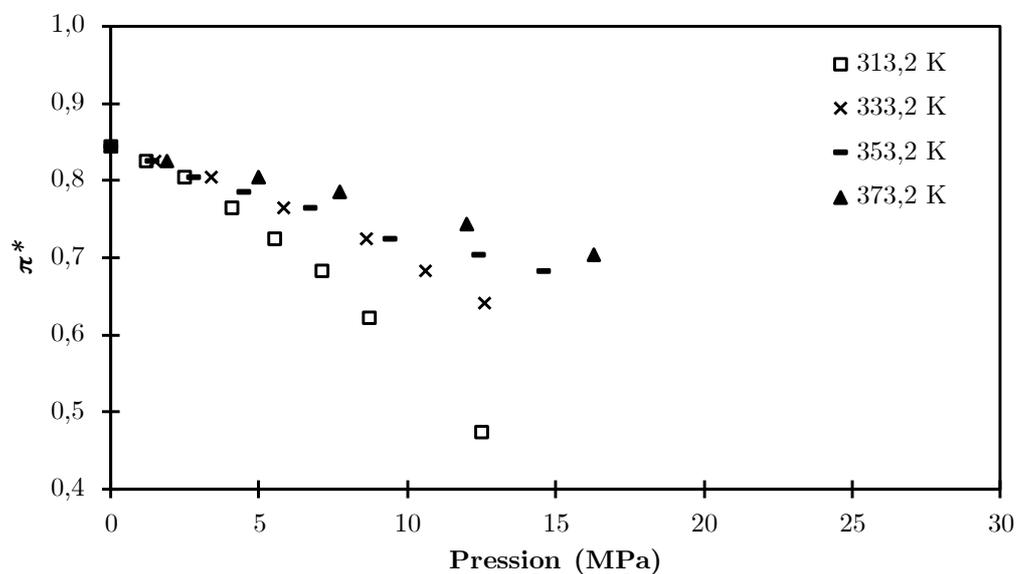


Figure 5-17 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système CO_2 +carbonate de propylène à différentes températures.

5.3.3 Groupe : Autres solvants

Finalement, les résultats pour la détermination du paramètre π^* pour les solvants autres que les acétates d'alkyle et les carbonates organiques, sont présentés ci-dessous, de la Figure 5-18 à la Figure 5-21, avec une échelle de 0 à 1 pour π^* .

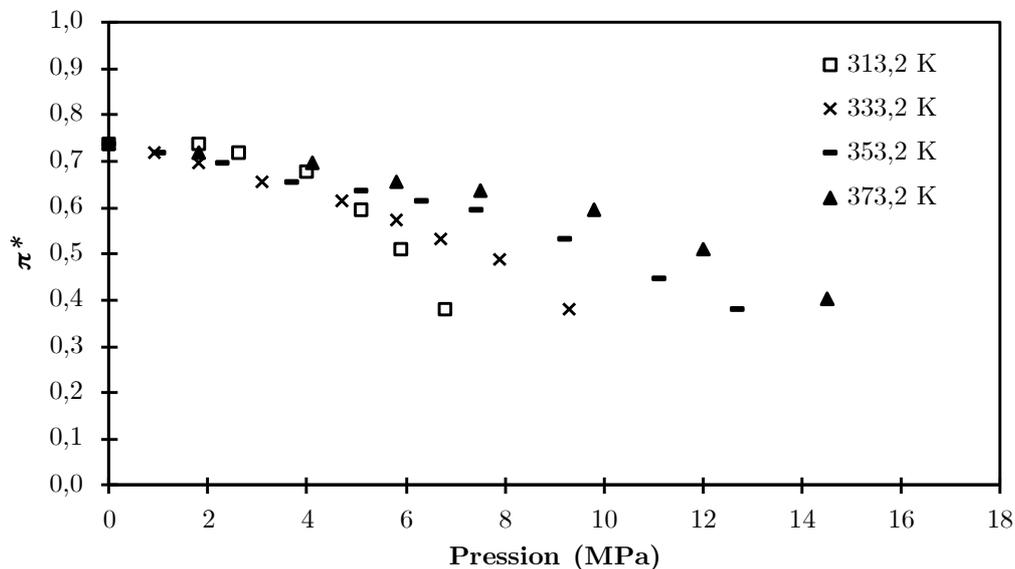


Figure 5-18 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système CO_2 +anisole à différentes températures.

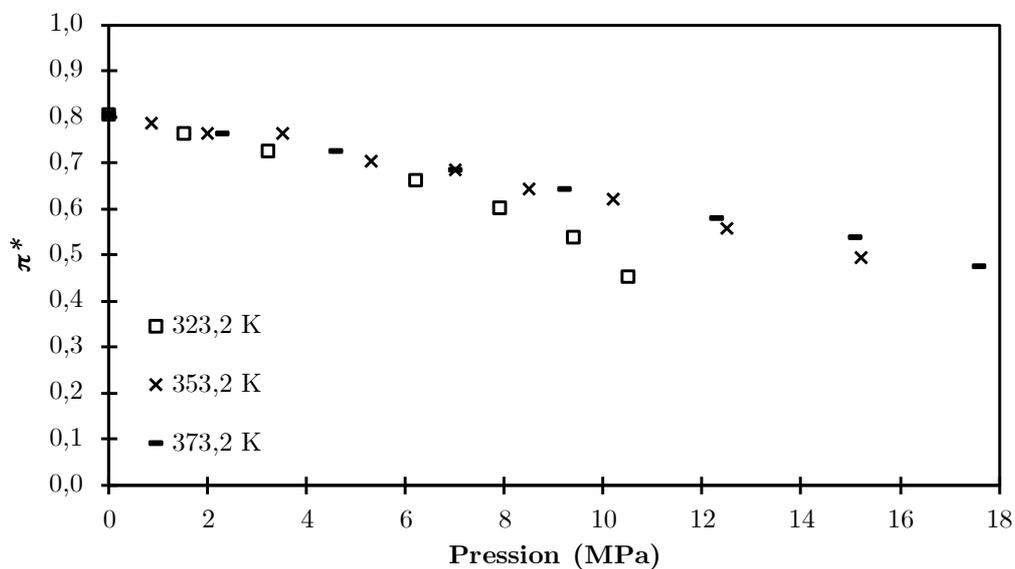


Figure 5-19 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système CO_2 +vératrole à différentes températures.

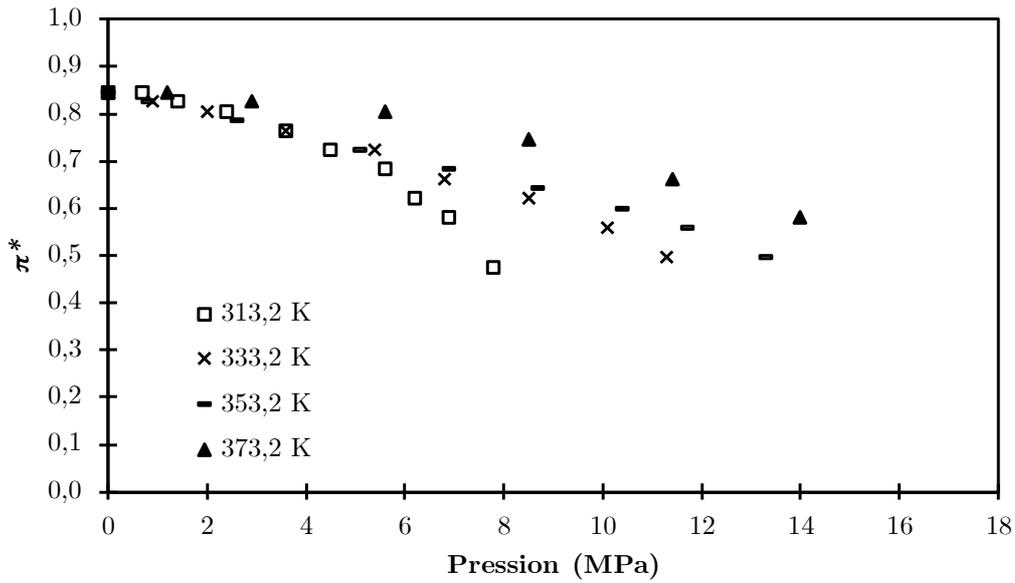


Figure 5-20 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système $CO_2 + \gamma$ -valérolactone à différentes températures.

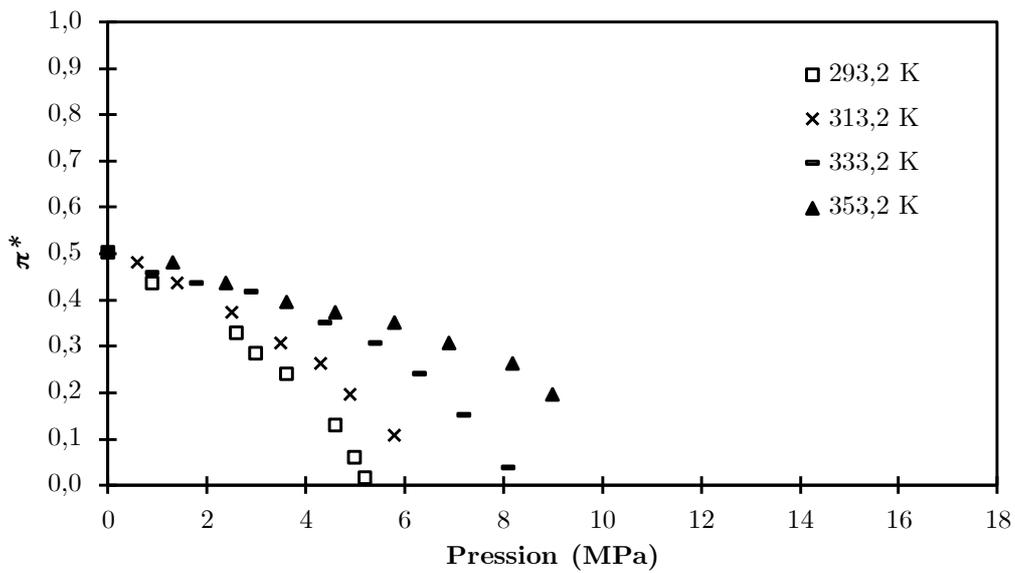


Figure 5-21 : Variation du paramètre π^* en fonction de la pression de CO_2 pour le système $CO_2 + 2$ -méthyltetrahydrofurane à différentes températures.

5.3.4 Discussion

Toutes les courbes présentées ci-dessus montrent que la polarité, évaluée au travers du paramètre π^* , est visiblement affectée par la présence de CO_2 dans la phase expansée. De plus, l'influence de la température ne suit pas toujours une loi complètement linéaire.

En comparant les données de π^* pour les solvants avec ou sans expansion, il est possible de voir que l'expansion des solvants par le gaz permet d'obtenir des changements significatifs dans les propriétés du solvant. Les données rapportées ici semblent en contradiction avec celles rapportées par Wyatt *et al.*[79] où les paramètres solvatochromiques des LEGs apparaissent assez constants et similaires à ceux du liquide pur, et ce jusqu'à de hautes concentrations de CO_2 . Cependant, cette étude était limitée à deux solvants expansés, le méthanol et l'acétone.

De la Figure 5-10 à la Figure 5-21 on peut observer comment π^* diminue en fonction de la pression donnant lieu à une large gamme de polarité accessibles pour le système expansé, mettant ainsi en évidence la modulation de polarité possible pour ces systèmes.

Dans le cas des acétates d'alkyle, la solubilité du CO_2 est relativement élevée à basse température (en dessous de 393,2 K, voir Figure 4-13) et donc la modulation de la polarité est possible à pressions modérées (en dessous de 12 MPa). Dans toutes les courbes relatives aux acétates on peut observer que, à basse température, la diminution de la polarité est initialement modérée et linéaire, et ensuite diminue très significativement au fur et à mesure que l'on s'approche du point critique du mélange.

La longueur de la chaîne carbonée intervient dans la modulation de la polarité. Comme on peut l'observer dans la Figure 5-22, la chaîne plus courte de l'acétate de méthyle permet une modulation plus marquée que celle de l'acétate d'isoamyle, mettant en évidence une différenciation des courbes vers $x_{\text{CO}_2} = 0,5$.

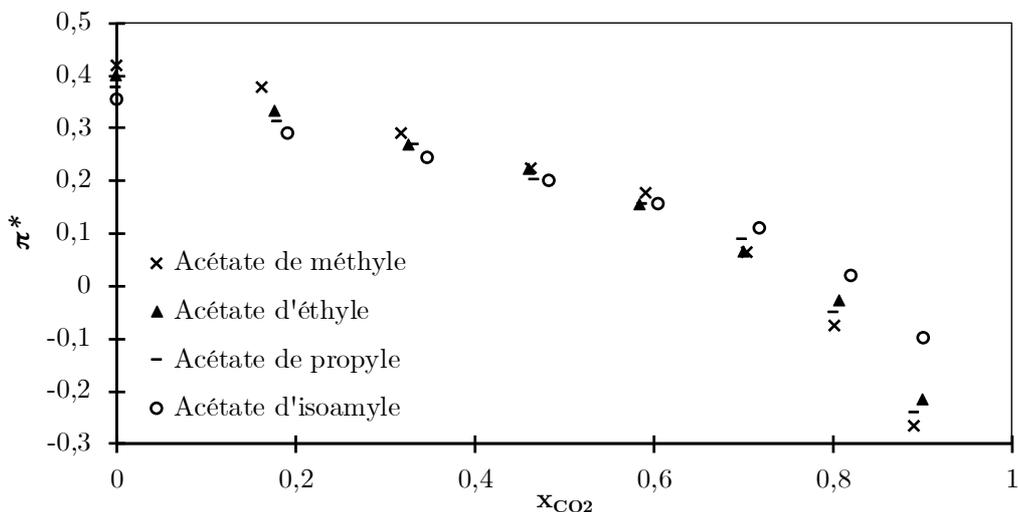


Figure 5-22 : Effet de la chaîne d'alkyle dans le paramètre π^* par rapport à la composition du CO_2 .

Dans le cas des carbonates organiques, la première différence que l'on observe est une forte variation de polarité dans les carbonates linéaires (carbonate de diméthyle et carbonate de diéthyle) alors que celle-ci est moins marquée dans le cas des carbonates cycliques (carbonate d'éthylène et carbonate de propylène). Pour ces derniers il est

nécessaire de mettre en œuvre pressions plus élevées, du fait très probablement de la plus faible solubilité du CO₂ dans ces solvants purs. Comme la polarité des carbonates purs est très différente, il est préférable d'utiliser le rapport entre π^* et π^* à la pression relative de $P = 0$ MPa, à la température disponible la plus proche de 320,2 K.

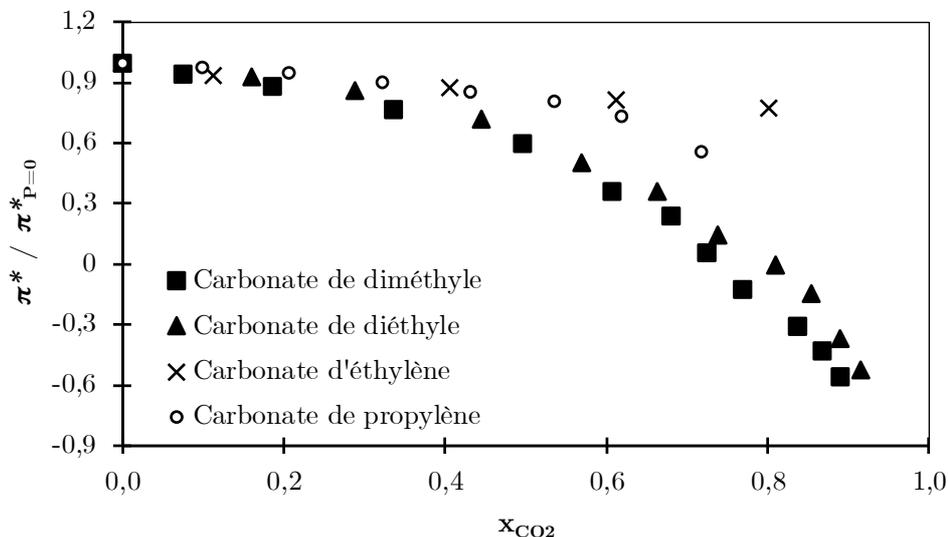


Figure 5-23 : Rapport $\pi^* / \pi^*_{P=0}$ vs. x_{CO_2} pour les carbonates organiques à température disponible la plus proche de 320,2 K.

Ainsi est-il bien mis en évidence que la modulation de polarité produite par la présence de CO₂ dépend fortement de sa solubilité dans le solvant pur. Cependant ce n'est pas le seul facteur car la nature même du solvant joue également un rôle. Pour certains solvants, tels que le MeTHF (Figure 5-24), la polarité sera principalement fonction de la composition en CO₂, quasiment indépendante de la température à composition basses et modérées. Cependant, pour d'autres solvants tels que l'acétate de méthyle (Figure 5-25), la température affectera l'interaction solvant-soluté (en plus de la solubilité) et donc la polarité ne sera plus la fonction exclusive de la composition de CO₂.

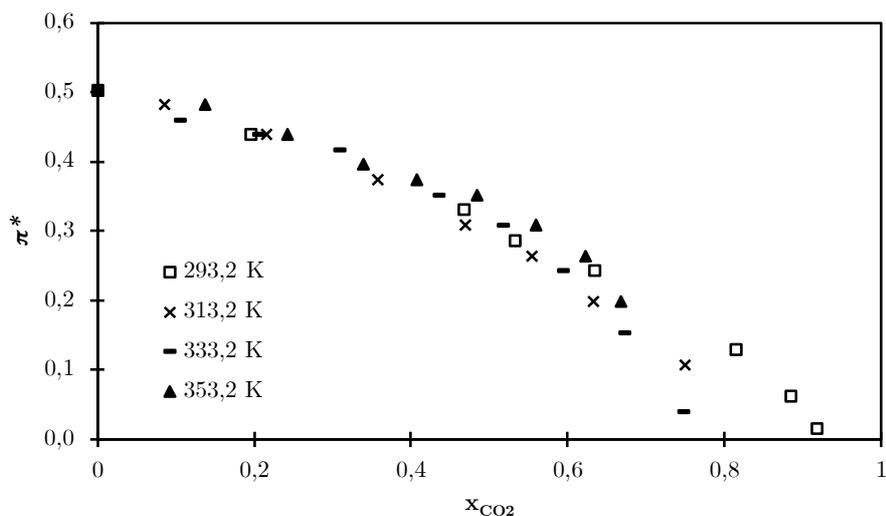


Figure 5-24 : Paramètre π^* vs. x_{CO_2} pour le 2-méthyletetrahydrofurane à différentes températures.

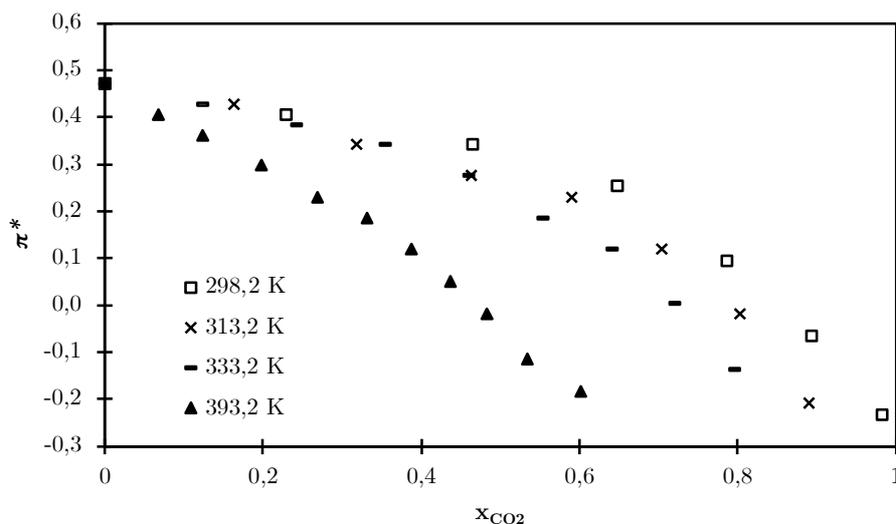


Figure 5-25 : Paramètre π^* vs. x_{CO_2} pour l'acétate de méthyle à différentes températures.

La non linéarité de la variation de la polarité en fonction de la concentration en CO_2 dans la plupart de solvants étudiés ici, principalement à basses températures, peut être aussi expliqué par la présence supérieure du solvant dans la région cybotactique (molécules entourant le soluté) du Rouge de Nil par rapport au CO_2 . Cet effet, qui est connu sous le terme de **solvatation préférentielle**[214]–[216], est schématisé dans la Figure 5-26. La solvatation préférentielle a été suggérée comme la responsable de la non-linéarité des énergies d'excitation (responsables du solvatochromisme) dans d'autres mélanges binaires[217], [218] et d'autres solvants expansés par du CO_2 , évalués à partir d'expériences physiques et simulations[219], [220].

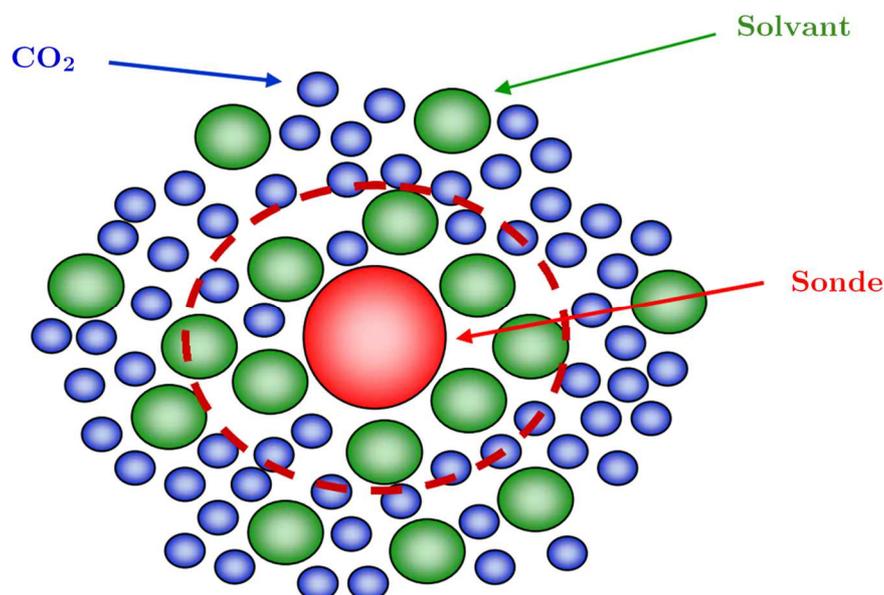


Figure 5-26 : Représentation de la solvatation préférentielle et la région cybotactique[211].

5.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence l'effet de l'expansion des solvants par le CO₂ sur la polarité de systèmes impliquant bio-solvants et CO₂. Des mesures spectroscopiques ont été utilisées pour évaluer les paramètres solvatochromiques des 12 solvants étudiés dans ce travail, sous leur forme pure et expansée par CO₂, en utilisant des pressions allant jusqu'à 30 MPa. On a investigué l'échelle multiparamétrique de Kamlet-Taft, en considérant le paramètre π^* (dipolarité/polarisabilité). Ce paramètre, bien qu'il ne donne pas information complète sur le pouvoir de solvatation, peut néanmoins fournir des informations intéressantes sur les zones situées au voisinage de la sonde moléculaire. Notons que l'effet de la température dans l'absorption UV-Vis de la sonde a bien été pris en compte.

Il est alors bien apparu que la polarité, évaluée au travers du paramètre π^* , peut être modulée entre la valeur π^* du solvant pur et celle du CO₂.

Ces résultats sont utiles pour l'ingénierie de solvants car ils montrent comment un mélange solvant + CO₂ peut permettre d'ajuster la polarité en similarité avec celle d'un solvant conventionnel, une approche attractive dans le cadre du développement d'une Chimie Verte.

Chapitre 6 : Etude de la Masse Volumique des systèmes expansés

6.1 Introduction

La masse volumique est une propriété importante des solvants dans les procédés chimiques, car elle affecte les phénomènes de solvatation, les propriétés de transport, les opérations de séparation mécaniques, etc. [221], [222]

Ce chapitre sera donc consacré à l'étude de la masse volumique car c'est l'une des propriétés qui peut subir un changement spectaculaire dans le cas des LEGs. Comme mentionné dans le Chapitre 2, les LEGs peuvent être classés en fonction de la solubilité du gaz dans le liquide et de l'expansion volumétrique que cela entraîne.

Pour le cas des solvants étudiés ici, bien qu'ils présentent des différences importantes quant à leur capacité à solubiliser le CO₂, comme on a pu le voir au Chapitre 4, ils appartiennent tous à la catégorie « Classe II » de la classification de Jessop *et al.*[1]. Ce groupe envisage des liquides capables de solubiliser des quantités modérées à élevées de CO₂ et éventuellement d'augmenter en conséquence leur volume de plusieurs fois.

Cependant, comme il sera montré à la suite, cette augmentation de volume n'est pas proportionnelle à la quantité de matière dans le système, c'est-à-dire que la masse volumique des systèmes expansés n'est pas proportionnelle à la concentration du gaz.

En ce qui concerne les méthodes de détermination de cette propriété physique, les méthodes couramment utilisées comprennent les déterminations physiques (pycnomètres, tube-U vibrant, IRTF, colonne rotative, etc.[223]–[225]) et les déterminations numériques, principalement en utilisant la simulation moléculaire (bien qu'il existe également des méthodes à l'échelle quantique et méso). Les avantages et les inconvénients de chaque méthode ne sont pas l'objet principal de ce chapitre, mais en résumé on peut dire que les déterminations physiques de la masse volumique de ces systèmes expansés impliquent généralement des complexités technologiques du fait des pressions élevées mises en jeu. En revanche, les expériences numériques représentent une bonne alternative car moins coûteuses en évitant les expérimentations sous pression, mais leur précision reste corrélée à l'utilisation d'un champ de force convenablement paramétré.

La méthode choisie dans cette étude a été la méthode de Dynamique Moléculaire (DM). Cette méthode a pour objectif de reproduire la physique des particules à l'échelle moléculaire (par atome ou groupe d'atomes, sans distinction entre les particules subatomiques)[91]. A partir de l'information obtenue on peut ainsi calculer différentes propriétés. À cette échelle, du fait de sa capacité de fournir une information dynamique (positions et vitesses des particules), la DM est également une méthode donnant accès aux propriétés de transport comme la viscosité[90], qui sera traitée dans le Chapitre 7.

Il est important de mentionner que l'information nécessaire pour le calcul des propriétés, telles que la **composition du système**, la pression et la température (x_{CO_2} , P ,

T), comme détaillé dans le Chapitre 4, a été extraite de la littérature quand elle était disponible, de nos propres déterminations mais également à partir de calculs utilisant des équations d'état de type Soave-Redlich-Kwong par exemple. Nous avons considéré cet outil de calcul thermodynamique par équation d'état (EoS) car il était disponible et facilement accessible au Laboratoire de Génie Chimique. Outre les calculs de diagramme de phase, ces EoS permettent aussi le calcul d'autres propriétés, comme par exemple la masse volumique qui sera l'objet du présent chapitre. Comme montré dans le Chapitre 4, les EoS peuvent représenter de façon satisfaisante les équilibres liquide-vapeur des systèmes avec des règles de mélange complexes quand on dispose des données de la littérature pour régresser les paramètres d'interaction binaires. On s'est alors posé la question de savoir si les équations d'état permettent, dans un mode complètement prédictif (c'est-à-dire sans utilisation de paramètres d'interaction binaire régressés), une bonne représentation de la masse volumique. Cette analyse, annexe au sujet principal de ce chapitre, sera abordée dans la partie des Discussion.

6.2 Simulations en Dynamique Moléculaire (DM) des solvants expansés par du CO₂.

Les caractéristiques principales de la DM sont : les atomes et leurs positions, les équations qui décrivent l'interaction entre les particules (potentiel ou champ de force), et les conditions de simulation (y compris l'algorithme de calcul). Toutes ces caractéristiques ont été discutées dans le Chapitre 3, et sont résumés dans le Tableau 6-1. D'une manière générale, une simulation se présente en deux étapes : le démarrage/stabilisation et la production de résultats. Quand on lance une simulation, les positions atomiques et l'orientation des molécules sont données de façon aléatoire et leurs vitesses sont assignées de façon à représenter la température du système (distribution Maxwell-Boltzmann). Cependant, cette configuration initiale correspond souvent à une énergie trop élevée et n'est donc pas stable. La première étape à faire est alors une **minimisation de l'énergie**. Une fois l'équilibre atteint, la deuxième étape, la production de résultats, est simplement une période durant laquelle la simulation est réalisée pendant une durée suffisante pour échantillonner convenablement les états du système et qui dépendra de la propriété qu'on cherche à déterminer[92].

Détails des Simulations	
Ensemble	NVT pour l'équilibration et NVE pour la production de résultats
Pas de temps	1 fs
Nombre total de molécules	1 000 molécules
Nombre de pas total	1 200 000 pas
<i>Cut-off</i>	8 Å ; <i>Switching distance</i> : 12 Å.
Vitesses initiales	Assignées aléatoirement
Conditions de frontière	Périodiques

Tableau 6-1 : Conditions des simulations en DM pour la détermination de la masse volumique.

Pour déterminer la masse volumique de manière statistique, comme la quantité de particules, et donc de matière, est constante, le volume total du système doit être capable de fluctuer. L'ensemble qui représente alors ces conditions est l'isobarique-isothermique et il permettra de faire varier les conditions de pression et température.

Le calcul de la masse volumique (ρ) se fait alors simplement avec l'Équation 6.1 :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\sum n_i * M_i}{V} \quad (6.1)$$

où m est la masse totale du système, n_i est le nombre total de particules de l'espèce i , M_i est la masse de la particule i et V est le volume total du système.

Ici, une particule peut être un atome (dans ce cas la masse sera la masse atomique) ou une molécule (la masse sera la masse moléculaire). En général, la plupart des codes capables de simuler en DM donnent la masse volumique en faisant la somme de tous les atomes avec leur masse atomiques sur le volume total.

Comme mentionné dans le Chapitre 3, l'**erreur statistique** a été obtenue à partir de la division de la simulation en blocs de 10 000 pas et le calcul de l'écart type sur la masse volumique moyenne de ces blocs.

Tous les systèmes étudiés sont des systèmes dans des conditions de température, pression et concentration correspondant à la phase liquide à l'équilibre liquide-vapeur, car l'objectif est de pouvoir moduler expérimentalement les propriétés de la phase expansée au travers de la pression du CO₂.

6.3 Détermination de la masse volumique des systèmes expansés par du CO₂.

Les résultats obtenus à partir des simulations sont exposés ci-dessous, classés par groupes de familles : acétates d'alkyle, carbonates organiques, et autres. Les résultats en forme de tableaux avec d'autres données comme la pression, polarité, etc. sont disponibles dans l'Annexe B. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type (%). La température est donnée arrondie au premier décimal car c'est la précision du capteur de température (0,1K) utilisé pour la détermination expérimentale des courbes de solubilité, qui sont nécessaires pour les simulations (voir Chapitre 3).

6.3.1 Masse volumique des acétates d'alkyle expansés par du CO₂.

L'évolution de la masse volumique en fonction de la concentration du CO₂ peut être appréciée de la Figure 6-1 à la Figure 6-4.

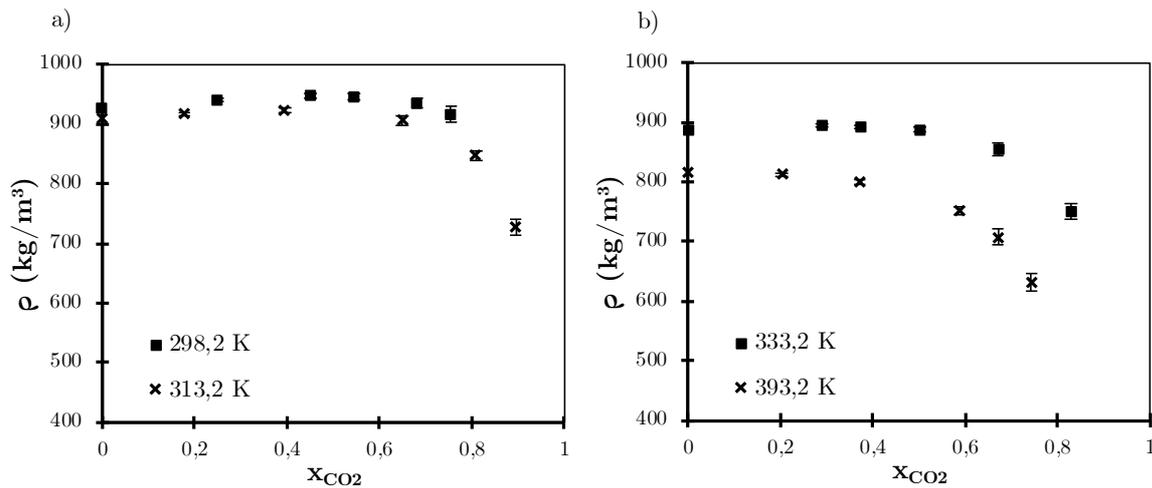


Figure 6-1 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO₂+Acétate de méthyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K.

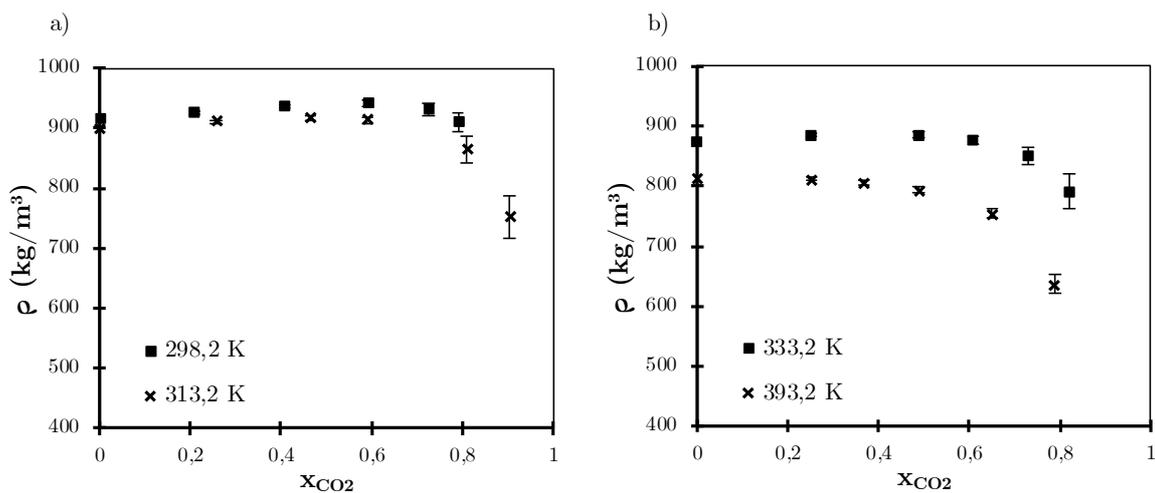


Figure 6-2 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO_2 +Acétate d'éthyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K.

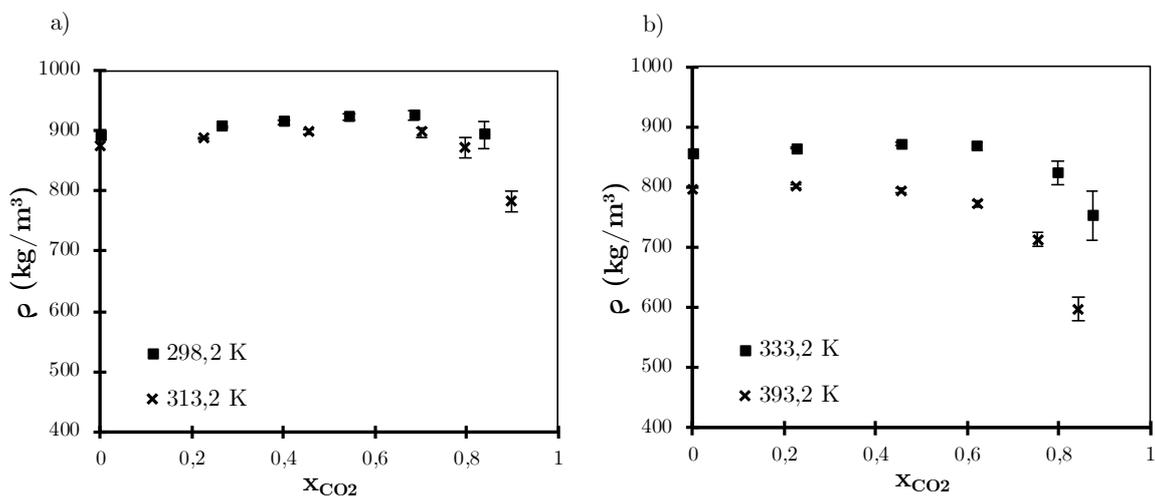


Figure 6-3 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO_2 +Acétate de propyle : a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K.

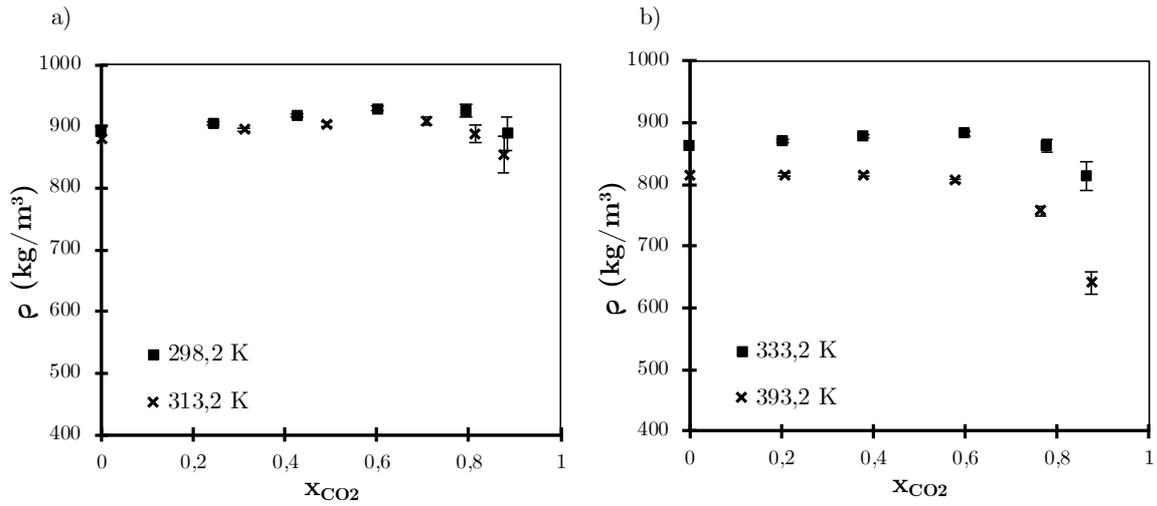


Figure 6-4 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système $\text{CO}_2 + \text{Acétate d'isoamyle}$: a) 298,2K et 313,2K et b) 333,2K et 393,2K.

6.3.2 Masse volumique des carbonates organiques expansés par du CO_2 .

L'évolution de la masse volumique en fonction de la concentration du CO_2 peut être appréciée de la Figure 6-5 à la Figure 6-8.

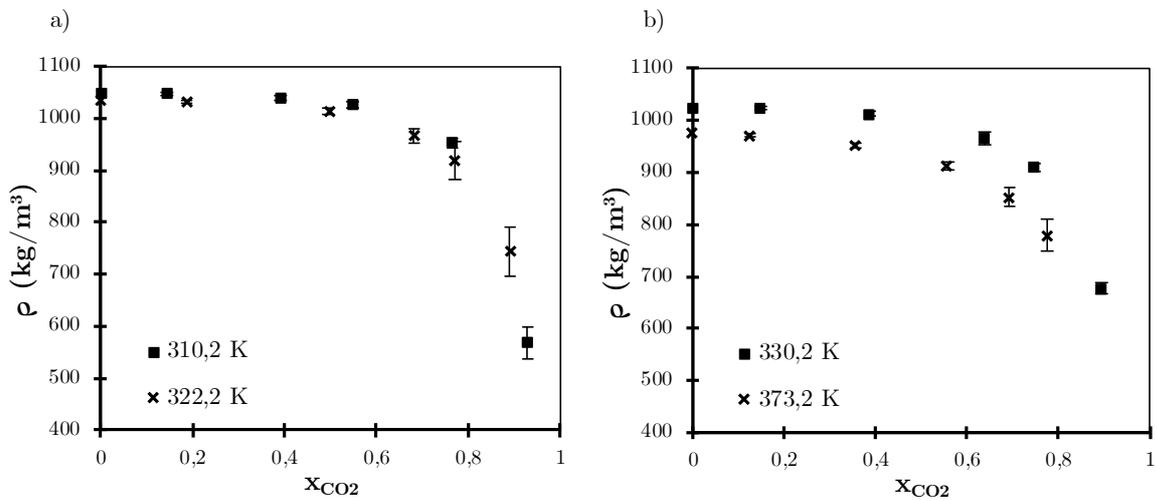


Figure 6-5 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système $\text{CO}_2 + \text{carbonate de diméthyle}$: a) 310,2K et 322,2K et b) 330,2K et 373,2K.

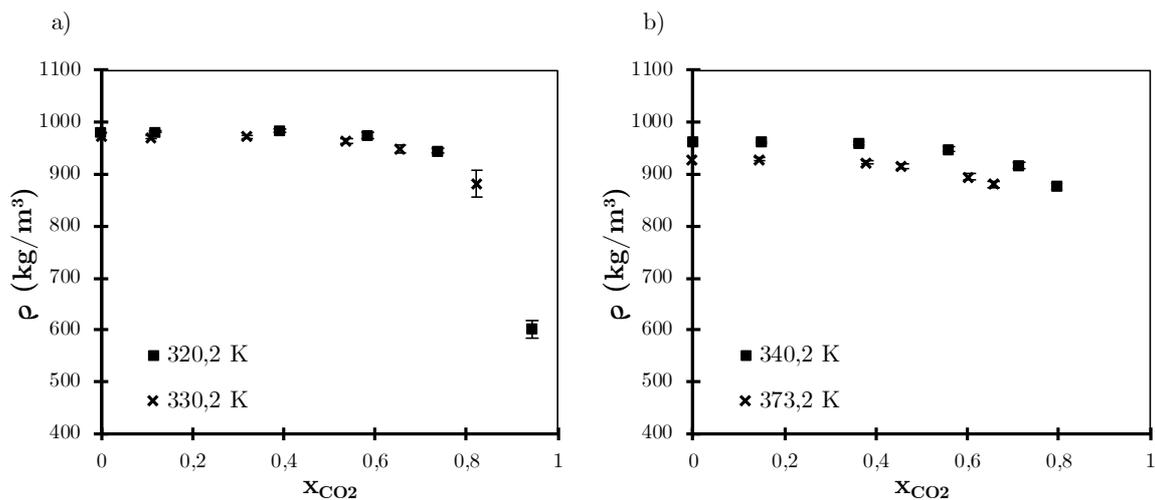


Figure 6-6 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO_2 +carbonate de diéthyle : a) 320,2K et 330,2K et b) 340,2K et 373,2K.

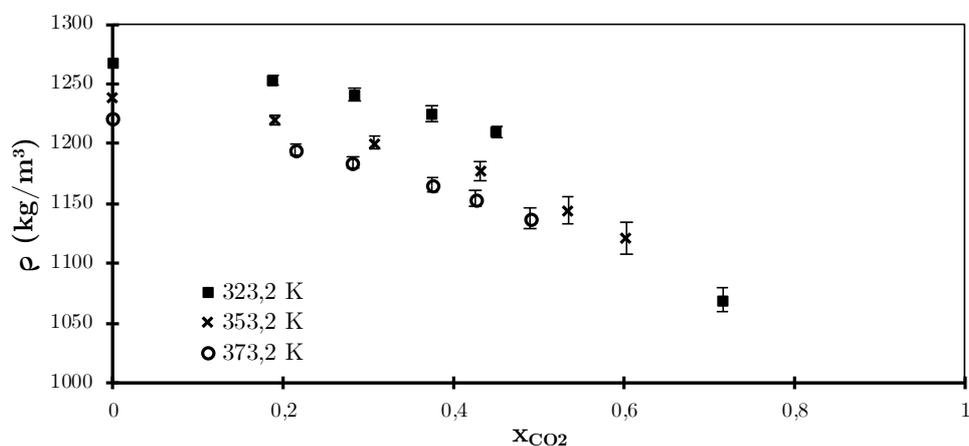


Figure 6-7 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO_2 +carbonate d'éthylène à 323,2K, 353,2K et 373,2K.

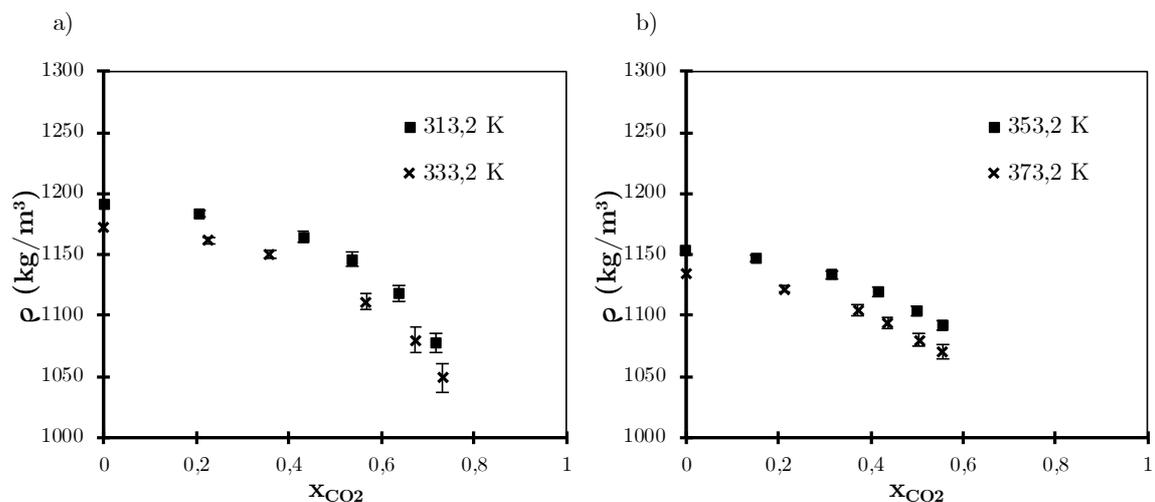


Figure 6-8 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO_2 +carbonate de propylène : a) 313,2K et 333,2K et b) 353,2K et 373,2K.

6.3.3 Masse volumique des solvants biosourcés « autres » expansés par du CO₂.

L'évolution de la masse volumique en fonction de la concentration du CO₂ peut être appréciée de la Figure 6-9 à la Figure 6-12.

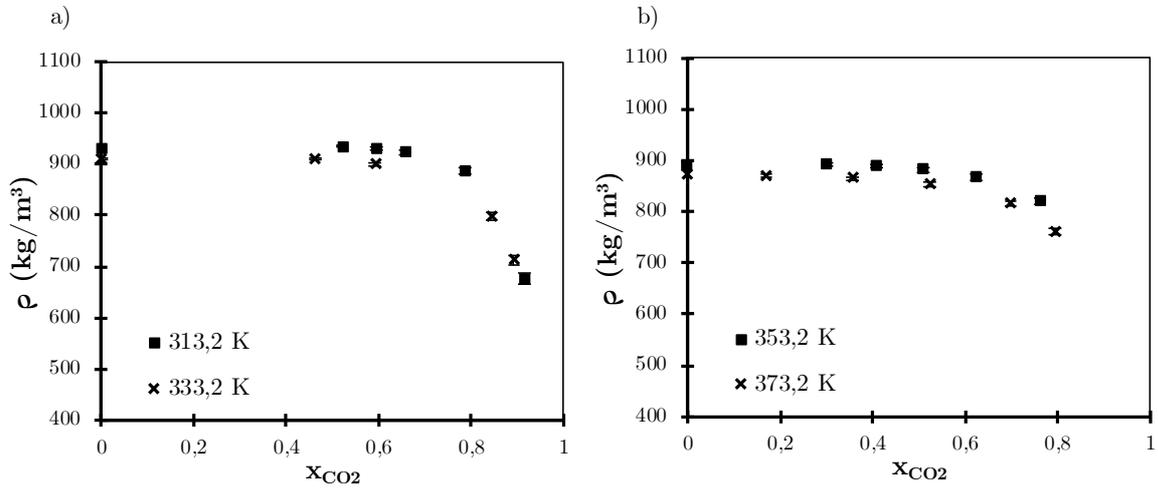


Figure 6-9 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO₂+Anisole : a) 313,2K et 333,2K et b) 353,2K et 373,2K.

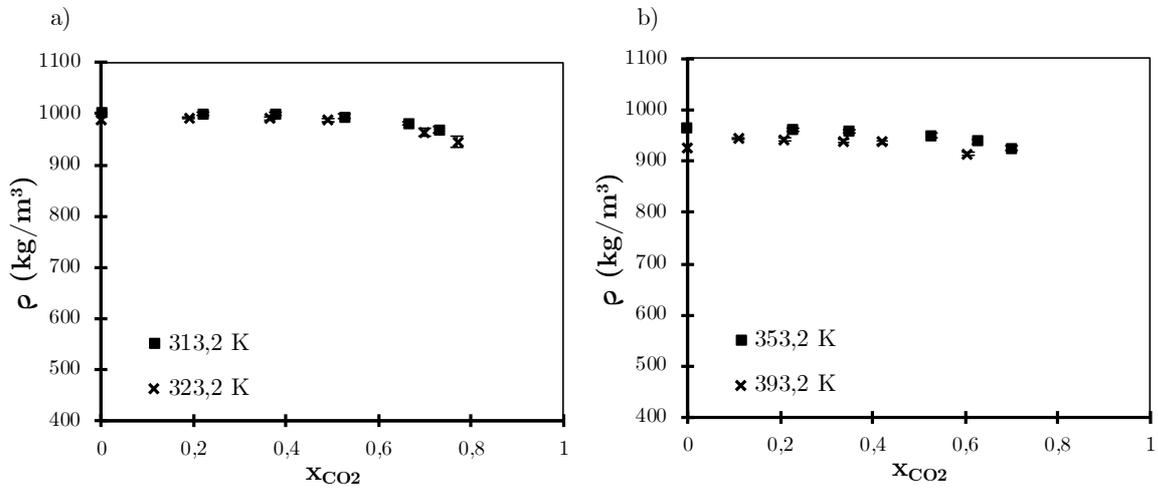


Figure 6-10 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système CO₂+Vératrole : a) 313,2K et 323,2K et b) 353,2K et 393,2K.

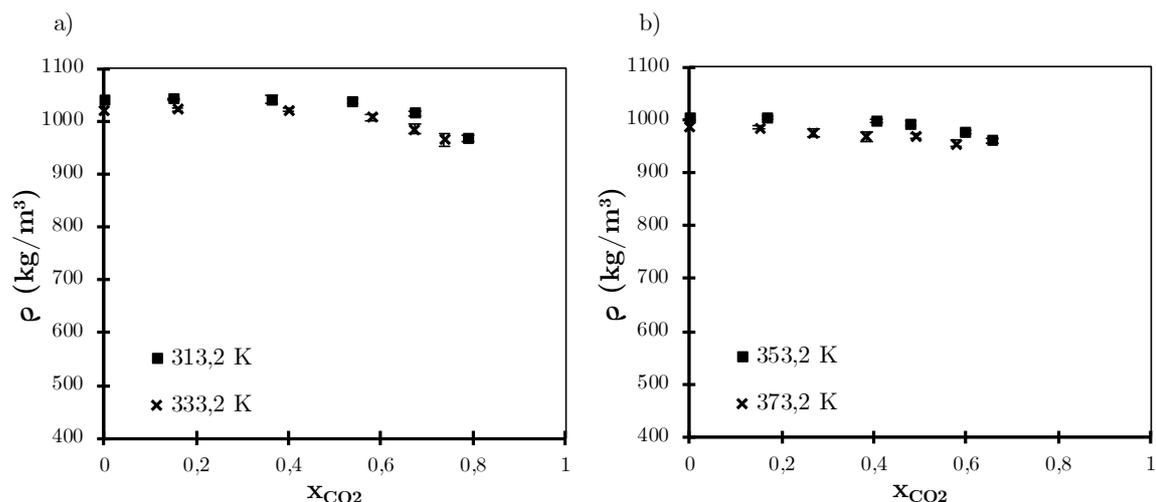


Figure 6-11 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système $\text{CO}_2 + \gamma\text{-valérolactone}$: a) 313,2K et 333,2K et b) 353,2K et 373,2K.

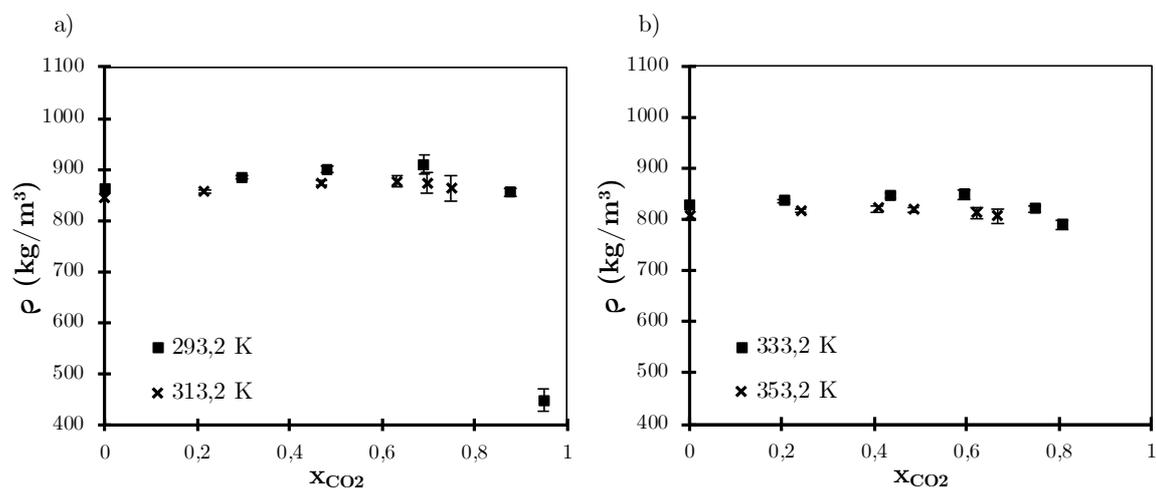


Figure 6-12 : Masse volumique vs fraction molaire pour le système $\text{CO}_2 + 2\text{-méthyletetrahydrofurane}$: a) 293,2K et 313,2K et b) 333,2K et 353,2K.

6.4 Discussion

La dynamique moléculaire (DM) s'est avérée être une méthodologie très performante car elle permet, d'une façon complètement prédictive, d'estimer la masse volumique des liquides expansés. Par exemple, la comparaison du système $\text{CO}_2 + \text{acétate d'éthyle}$ avec la littérature[7] montre une différence maximale inférieure à 5% (Figure 6-13) même aux proximités du point critique de mélange. C'est déjà une erreur importante pour une propriété comme la masse volumique, mais la tendance de l'évolution de la propriété est en revanche remarquable.

L'erreur importante est probablement une conséquence du modèle choisi pour la molécule de CO_2 (EPM2, avec charges ponctuelles[187] dans notre cas) et donc de la difficulté à reproduire effectivement le moment quadripolaire de cette molécule, comme d'ailleurs cela a été suggéré par Aimoli *et al.*[226]. Ces auteurs ont expliqué que les

simulations avec des modèles rigides ont une meilleure performance pour le CO₂ pur (sous et supercritique) alors que, pour les systèmes expansés, c'est le modèle de liaisons rigides et angle flexible EPM2 qui a donné les meilleurs résultats. Une autre explication peut être donnée à partir de la majeure mobilité des molécules (plus petites) du CO₂. Utiliser un pas de temps plus petit aux alentours du point critique du mélange est envisageable.

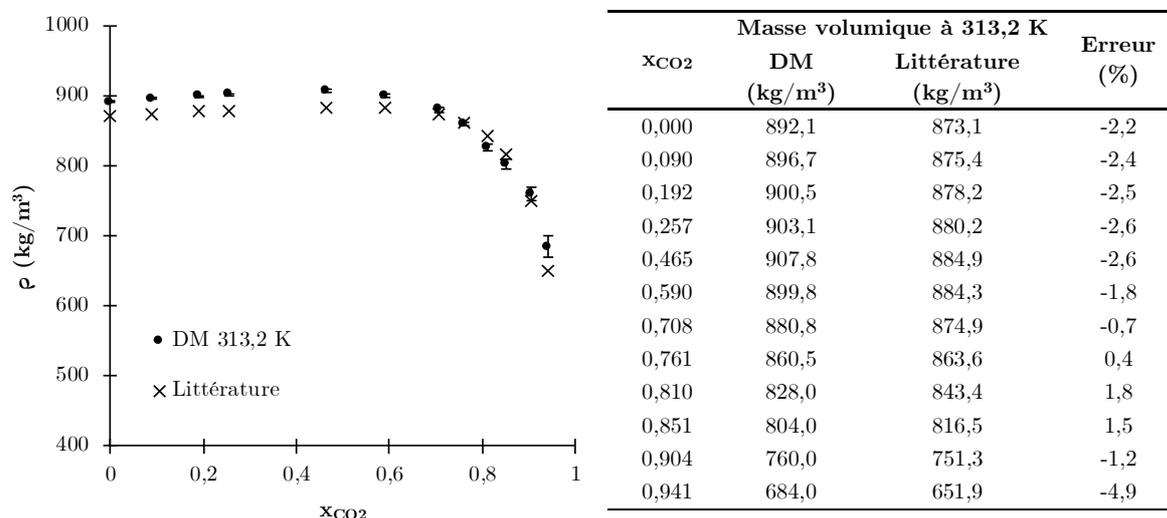


Figure 6-13 : Comparaison avec la littérature[7] des déterminations de la masse volumique par Dynamique Moléculaire (DM) pour le système CO₂+acétate d'éthyle à 313,2 K.

Sur cette figure, les barres d'erreur représentent l'écart type qui est à peine visible. On constate que, de façon générale pour tous les solvants testés ici, l'erreur statistique augmente avec la composition de CO₂. La Figure 6-14 en donne un exemple pour un solvant particulier. Il est probable que cette augmentation découle d'une diminution de la stabilité globale du système, diminution de stabilité qui augmente avec la concentration de CO₂. Il est possible que cette augmentation de l'erreur soit influencée par le nombre total d'atomes présents dans le système qui diminue avec x_{CO2}.

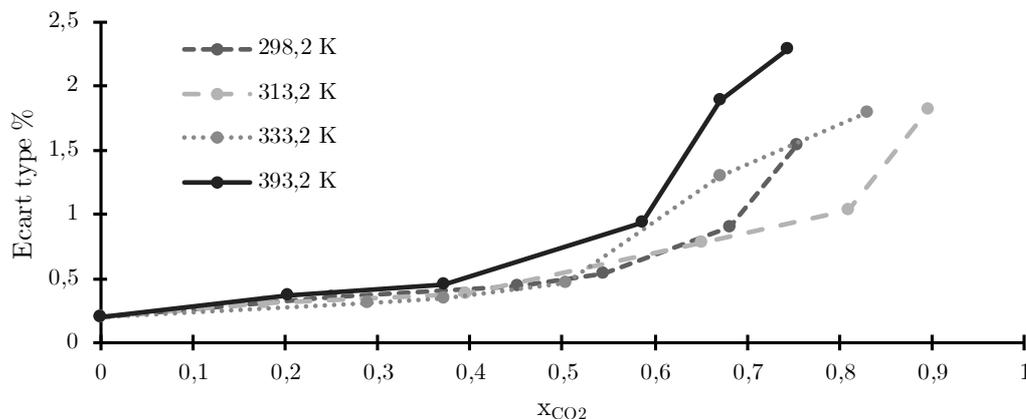


Figure 6-14 : Erreur statistique (Écart type %) des calculs par DM pour le système CO₂+Acétate de Méthyle à différentes températures. Nombre de pas : 1 200 000.

Ensuite, par rapport au phénomène physique, nous avons pu observer que la modulation de la masse volumique par l'ajout de CO₂ à la phase liquide n'est pas linéaire. En effet, pour tous les solvants, deux zones peuvent être distinguées. En fonction de la concentration de CO₂, la masse volumique augmente d'abord légèrement de manière monotone. Ensuite, au-delà d'une certaine concentration de CO₂, un léger incrément de CO₂ produit une expansion volumétrique brusque et en conséquence, une nette diminution de la masse volumique. Cependant, ce seuil de concentration semble varier considérablement avec la température. Comme exemple, pour le cas des acétates d'alkyle à basse température (Figure 6-1-a), la masse volumique reste assez constante jusqu'à $x_{CO_2} \approx 0,7$, mais pour des températures plus élevées (Figure 6-1-b), cette transition se fait progressivement dans l'intervalle de concentrations de $x_{CO_2} \approx 0,5 - 0,8$. D'autres solvants comme le vétratole (Figure 6-10) ou le 2-méthyletetrahydrofurane (Figure 6-12) ne montrent pas de façon marquée cet effet dans les températures étudiées.

Ce comportement est en accord avec la littérature[3] et a été relié à l'augmentation du volume libre, qui serait responsable des changements des propriétés de transport et de solvatation. En effet, les espaces intermoléculaires dans le solvant pur peuvent accueillir le CO₂ dans une certaine mesure, produisant un très faible accroissement de volume. Puis, après un certain seuil de concentration en CO₂, sa solubilisation induit une expansion volumique rapide. Ce comportement nommé *clustering* a été rapporté par Aida *et al.*[7]. En effet, les auteurs ont mesuré le déplacement du CO₂ et l'orientation moyenne de la molécule. Cet effet, capable d'expliquer la non-linéarité de la masse volumique avec l'expansion, fait référence à la localisation préférentielle des molécules de CO₂ autour les charges négatives présentes dans l'oxygène du groupe carbonyle des acétates et carbonates, mais moins présentes dans l'oxygène du vétratole ou anisole, par exemple. Même si le CO₂ n'est pas donneur des liaisons hydrogène, il existe un arrangement spatial préférentiel entre l'atome de carbone du CO₂ ou le centre de masse, et les groupes carbonyles des acétates. Dans la Figure 6-15, on observe la fonction de distribution radiale $g(r)$ à partir du carbone du CO₂ (CCO₂) et l'oxygène du groupe carbonyle (O), l'oxygène de l'ester (OS), le carbone du groupe méthyle (CT), et les carbones d'autres CO₂.

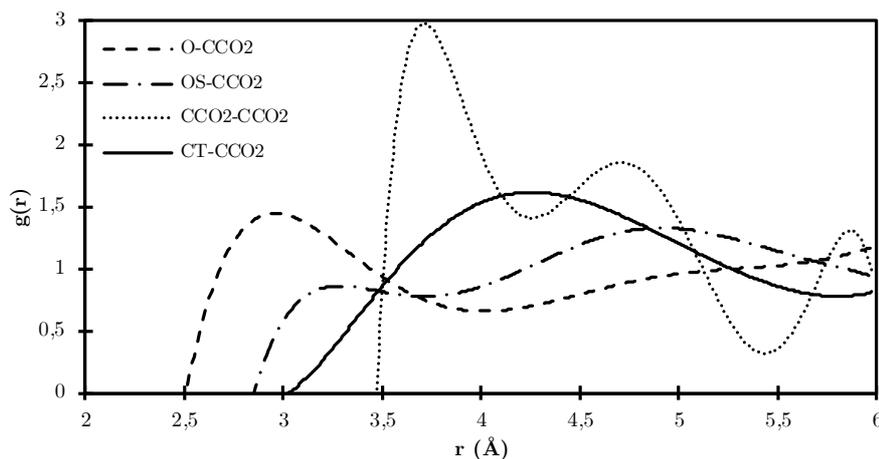


Figure 6-15 : Fonction de distribution radiale à partir du carbone du CO_2 par rapport aux groupes atomiques d'un atome voisin de la molécule d'acétate de méthyle et aux carbones des CO_2 voisins à $x_{CO_2}=0,4$ et $313,2K$.

Carbone du $CO_2=CCO_2$; oxygène du carbonyle= O ; oxygène ester= OS ; carbone du méthyle= CT .

Le pic à la distance plus courte correspond à l'oxygène du groupe carbonyle, ce qui montre la préférence du CO_2 pour ce groupe. Pour tous les acétates, le même comportement a été observé.

Le nombre de molécules composant chaque cluster, dépend de plusieurs facteurs, comme par exemple la température[227], [228]. Cette dernière impacte le système doublement, car pour une pression donnée, l'augmentation de la température diminue la solubilité du CO_2 et augmente la mobilité des molécules.

Dans la Figure 6-16, on peut observer qu'une augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'acétate d'alkyle entraîne une augmentation plus prononcée de la masse volumique à de faibles concentrations de CO_2 , ce qui signifie que plus de molécules de CO_2 peuvent être logées dans les interstices de chaînes hydrocarbonées longues. Aida *et al.*[103] ont conclu, à partir d'une analyse de l'expansion du volume de systèmes CO_2 +acétates par des EoS type Peng-Robinson, que le volume molaire partiel des acétates est plus élevé pour les longueurs de chaînes plus longues, ce qui signifie que les espaces intermédiaires augmentent avec l'augmentation des longueurs des chaînes alkyles. Ce phénomène produit le croisement de tendance observée dans la zone de $x_{CO_2} \approx 0,55$. En même temps, la « saturation » des interstices génère une diminution plus brusque, comme montré vers $x_{CO_2} \approx 0,8$.

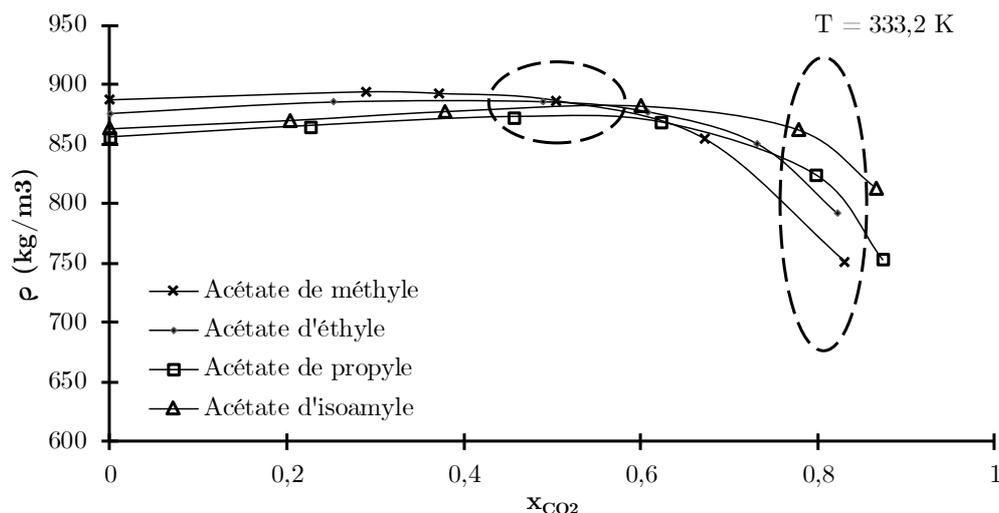


Figure 6-16 : Comparaison de la masse volumique des acétates d'alkyle expansés par du CO_2 à 333,2K.

Afin de conforter ces résultats, le paramètre « fraction de compactage » (f_{occ}) a été calculé comme la relation entre le volume de Van der Waal des molécules constituantes (somme des rayons atomiques[229]) et le volume total de la boîte simulée. Les valeurs de f_{occ} sont présentées sur la Figure 6-17.

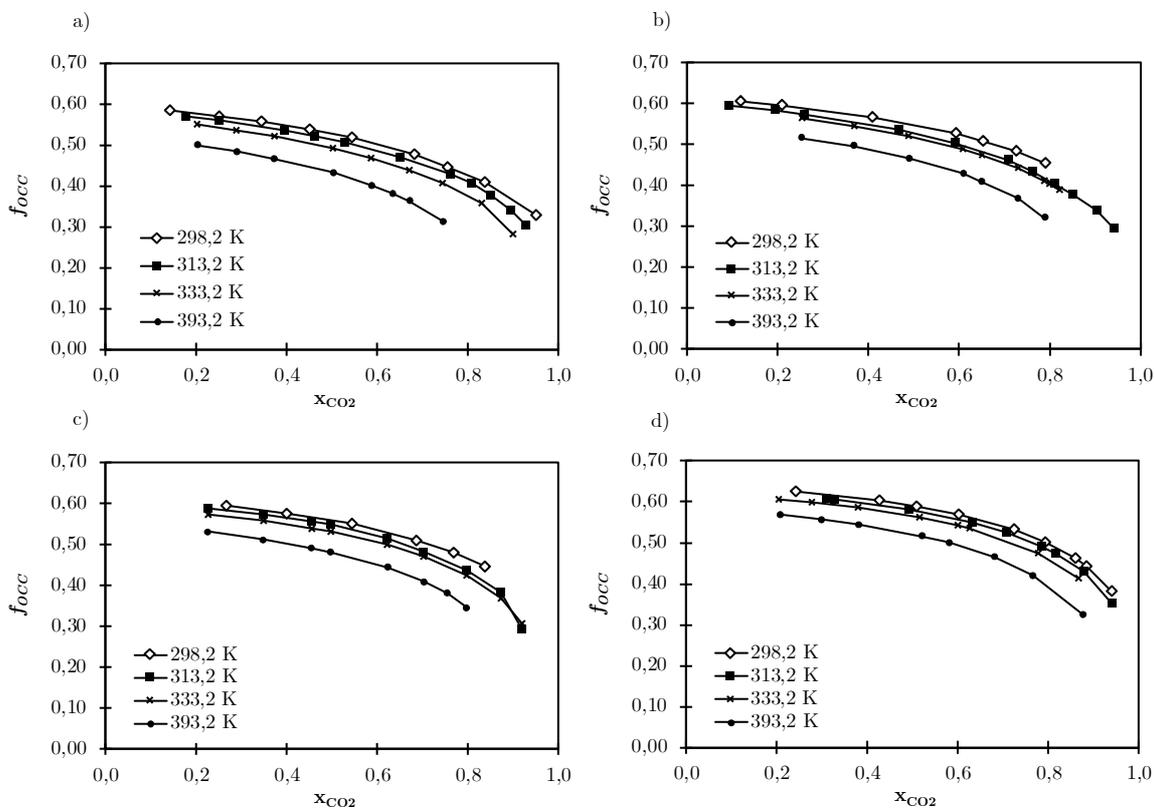


Figure 6-17 : Fraction de compactage des acétates d'alkyle expansés par du CO_2 à différentes températures. a) acétate de méthyle, b) acétate d'éthyle, c) acétate de propyle et d) acétate d'isoamyle.

Le comportement observé des f_{OCC} donne une idée de l'ordre moléculaire dans les conditions évaluées. Comme on peut l'observer, le f_{OCC} diminue de façon monotone, et après une certaine composition, les molécules de CO_2 ont moins d'espace disponible autour des molécules d'acétates d'alkyle et l'ajout de CO_2 provoque une diminution plus prononcée de f_{OCC} . Comme il a été précédemment suggéré par Li *et al.*[4] sur des systèmes tels que CO_2 +cyclohexane, CO_2 +acétonitrile, et CO_2 +méthanol, les LEGs sont des fluides ayant un volume plus libre que les liquides purs, ce qui contribue à leurs propriétés de transport accrues déjà observées[230]. Des f_{OCC} plus élevées sont observées dans l'acétate d'isoamyle à la même valeur de x_{CO_2} , ce qui peut s'expliquer par le fait que les interstices sont occupés en partie par les groupes d'alkyle ramifiés laissant moins de volume libre entre les molécules. Pour un même acétate, la fraction de compactage diminue avec la température.

Dans la Figure 6-18 on peut observer la variation du ratio de masse volumique $\Delta\rho/\rho$ exprimé comme le rapport en % de la variation de masse volumique à la masse volumique du solvant pur. Dans un premier temps, la Figure 6-18-a) montre qu'il est possible de moduler ce ratio jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 45%, principalement aux concentrations de CO_2 élevées. Cependant, la Figure 6-18-b) indique que, pour arriver à ces concentrations dans le cas des carbonates cycliques (EC et PC), il faudra des pressions très élevées.

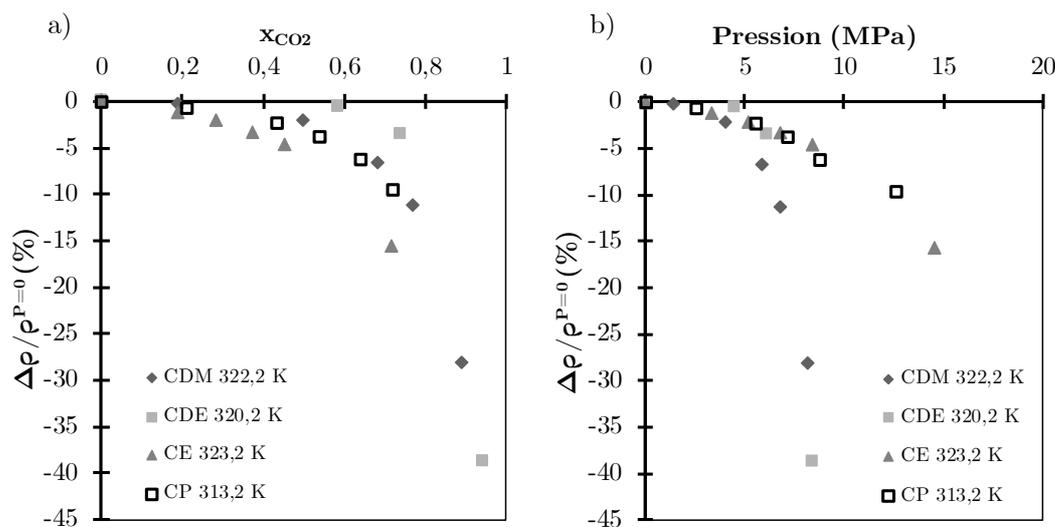


Figure 6-18 : Variation en % du ratio de masse volumique $\Delta\rho/\rho$ par rapport au solvant pur des systèmes CO_2 +carbonates organiques en fonction de la fraction molaire et la pression du CO_2 . CDM : carbonate de diméthyle ; CDE : carbonate de diéthyle ; CE : carbonate d'éthylène ; CP : carbonate de propylène.

Finalement, comme annoncé dans l'introduction de ce chapitre nous avons voulu tester l'utilisation des équations d'état de type SRK pour déterminer les masses volumiques des acétates expansés par du CO_2 . Pour les températures (313,2K), où nous disposons des valeurs régressées des coefficients d'interaction binaire, les résultats ont été un peu moins précis que ceux obtenus par DM (Figure 6-19-a). Les résultats en utilisant ces paramètres d'interaction binaires ajustés ont par contre été beaucoup plus imprécis pour d'autres températures (333,2 K et 393,2 K), comme on voit dans la Figure 6-19-b. Les EoS sont donc

un outil qui peut s'avérer très efficace pour la détermination de la masse volumique si l'on dispose ou si l'on réalise le travail de régression des paramètres d'interaction binaire, par exemple à partir de données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur. L'effort de calcul avec ces méthodes est bien sûr quasiment instantané et donc très inférieur à celui lié à la méthode de DM. Cependant, comme elles ne font pas l'objet de cette étude, nous n'avons pas approfondi cette analyse, d'autant plus que nous verrons que ces méthodes (EoS) sont mal adaptées pour le calcul des propriétés de transport comme la viscosité, qui sera traité dans le Chapitre 7, et ne donnent aucune information par rapport à l'arrangement moléculaire comme la fonction de distribution radiale ($g(r)$) ou le clustering.

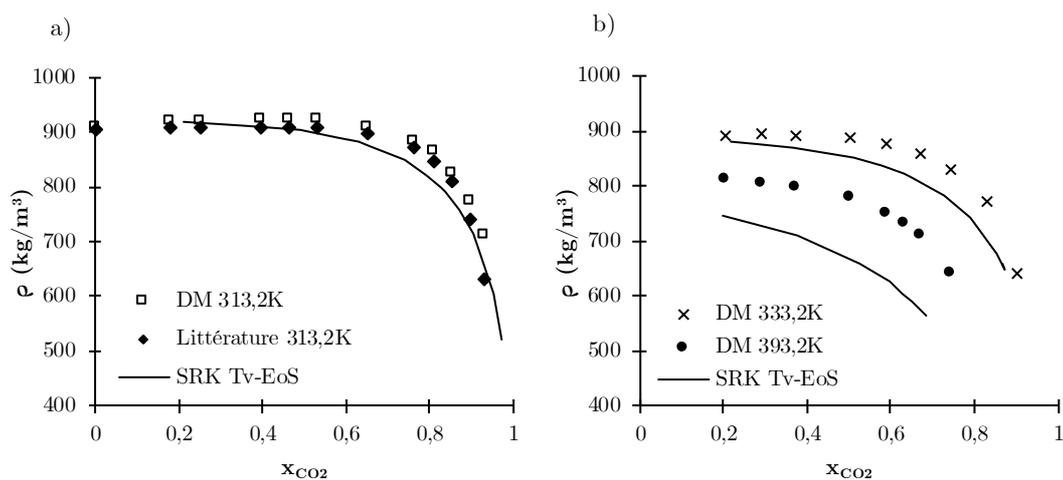


Figure 6-19 : Comparaison de méthodes de Dynamique Moléculaire (DM) et EoS (SRK Tv) pour le système $\text{CO}_2 + \text{Acétate de Méthyle}$ à différentes températures.
 Référence Littérature : Aida et al.[7].

6.5 Conclusions

Dans ce chapitre ont été exposés les résultats des déterminations numériques de la masse volumique des systèmes expansés par du CO₂. La dynamique moléculaire a prouvé être un outil capable de produire des résultats fiables en mode prédictif, malgré avoir une erreur statistique qui augmente avec la fraction molaire de CO₂, principalement aux alentours du point critique.

À partir de ces données, le comportement global des solvants organiques, observé pour les 12 solvants biosourcés étudiés ici, met en évidence comment la masse volumique peut être modulée avec l'ajout de CO₂. Cependant, cette modulation va dépendre fortement des conditions du système. La température, par exemple, augmente la quantité de mouvement des molécules, ce qui d'abord diminue la solubilité de CO₂ et en même temps génère une expansion volumique progressive. En revanche l'expansion à basse température se produit principalement à partir d'un certain seuil et de façon brusque.

En plus, de façon annexe, une comparaison de la DM avec des résultats obtenus avec des EoS montrent que pour la masse volumique, dans un mode complètement prédictif, la DM produit des meilleurs résultats, malgré être plus coûteuse en temps de calcul.

Finalement, cette étude numérique d'une propriété physique, ici la masse volumique, est un nouvel outil pour la compréhension du phénomène d'expansion, et apporte des données quantitatives, qui seront la base pour l'évaluation d'un procédé utilisant ces systèmes de solvant modulables.

Chapitre 7 : Etude de la Viscosité

7.1 Introduction

Alors que des propriétés physiques telles que les équilibres de phases et la solubilité à l'équilibre d'un système, présentées au Chapitre 4, sont requises pour évaluer la faisabilité d'un nouveau procédé, les propriétés de transport, et en particulier la viscosité du système, sont essentielles pour la réalisation technologique et l'optimisation d'un procédé industriel.

La viscosité est un paramètre important dans la conception de tous les procédés, car elle conditionne l'intensité des phénomènes de transfert de masse et de chaleur. Les données de viscosité sont également nécessaires pour évaluer les pertes de charge dans l'ensemble du procédé. Lorsque les viscosités des systèmes sont élevées, l'évolution de la viscosité, par rapport aux changements de température, de pression et de composition, revêt de plus une importance particulière car ce paramètre est susceptible de varier significativement. Dans cette étude, la viscosité des solvants biosourcés expansés par du CO₂ a été étudiée en fonction de l'augmentation de la fraction molaire de CO₂. Nous avons déjà mentionné combien les propriétés des systèmes expansés dépendent fortement de la pression et de la température. Comme les systèmes expansés sont fortement non-idéaux, prédire leurs propriétés quantitativement est en général difficile et souvent loin de la précision requise. Donc, l'obtention expérimentale, soit physique ou numérique, des valeurs précises des viscosités de ces fluides seraient utile à une la conception optimale de ces procédés ainsi qu'à la réduction des facteurs de surdimensionnement[231], réduisant ainsi les coûts en capital de la construction et de la gestion de l'usine.

La viscosité des systèmes expansés par du CO₂ a été récemment étudiée[4], [86], [87], [232]–[236], montrant que la présence de CO₂ dans la phase liquide peut affecter de manière significative les propriétés de transport. Lorsque le CO₂ se dissout dans un liquide, il a été constaté que la viscosité de ce mélange diminue significativement. Cette réduction de viscosité est particulièrement importante pour les liquides ioniques, qui ont souvent une viscosité plus élevée que la majorité des solvants organiques[237], ce qui peut être un frein à leur utilisation.

Notons également qu'il existe une proportionnalité inverse entre la diffusivité et la viscosité, comme l'établit par exemple la relation de Stokes-Einstein[238]. Lorsque la viscosité diminue, la diffusivité augmente proportionnellement, ce qui améliore fortement le transfert de masse et étend encore l'intérêt pour l'utilisation dans les procédés.

7.2 Viscosité et Dynamique Moléculaire.

La Dynamique Moléculaire (DM) a été choisie ici parmi les différentes méthodes physiques et numériques pour calculer la viscosité, dans un compromis entre simplicité, temps de détermination, précision de la méthode et disponibilité dans le laboratoire.

Comme expliqué dans le Chapitre 3, la méthode Green-Kubo (GK) standard a été choisie pour les calculs de viscosité. C'est une méthode qui a déjà été largement utilisée pour le calcul de la viscosité de composants purs et mélanges[87], [230], [239]–[241]. La viscosité dynamique (cisaillement) d'un fluide (μ), exprime sa résistance aux flux de cisaillement où les couches adjacentes se déplacent parallèlement les unes aux autres avec des vitesses différentes. Elle peut être calculée en intégrant la fonction d'autocorrélation du tenseur des contraintes au cours du temps, comme indiqué dans l'Équation 7.1 :

$$\mu = \frac{V}{k_B T} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau \langle P_{xy}(t) P_{xy}(0) \rangle dt \quad (7.1)$$

où $\langle P_{xy}(t) P_{xy}(0) \rangle$ est la fonction de corrélation de la composante xy du tenseur des contraintes, V est le volume de la boîte de simulation, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue et t est le temps.

Les conditions des simulations, en ce qui concerne le type de potentiel utilisé, les paramètres atomiques, le calcul des charges ponctuelles, l'ensemble, les pas de temps, le temps total, les codes utilisés pour le pré et post traitement, etc. sont données dans le Chapitre 3. Même si l'analyse des différentes méthodes n'est pas l'objectif de ce travail, on peut de toute façon lister certaines considérations à tenir pour les calculs de la viscosité, à savoir :

- Dans la dynamique moléculaire il existe d'autres méthodes pour calculer la viscosité, comme le cisaillement de paroi, la perturbation de Muller-Plathe, etc. mais comme les systèmes expansés par du CO₂ sont des systèmes aux conditions de pression, température et concentration du gaz correspondant à l'équilibre liquide-vapeur, la seule méthode applicable est celle de Green-Kubo, car on n'a pas besoin d'induire fluctuations de température ou forces de coupure, qui pourraient écarter le système de cet équilibre.

- Le calcul numérique de la viscosité se fait à partir des tenseurs des contraintes (*stress tensor* en anglais). Ce dernier est calculé à partir du momentum (quantité de mouvement) et du viriel et donc l'équilibre doit être atteint auparavant. Comme le volume est fixé pendant la détermination, les résultats vont alors dépendre de la bonne représentation de la masse volumique du système (ensemble NPT pour masse volumique, puis NVE pour viscosité).

- Comme décrit dans l'Équation 7.1, la viscosité est obtenue à partir de l'intégration d'une corrélation dans le temps. Dans le code utilisé (LAMMPS), les commandes qui permettent cette intégration produisent un seul résultat global dans le temps, qui va être d'autant plus précise que la simulation sera plus longue. Du fait de réaliser une intégration, l'erreur statistique n'est pas calculée par l'écart type comme observée dans le cas du calcul de la masse volumique par une moyenne d'ensemble.

- La durée de la simulation peut être infinie si le système est complètement stable. Déterminer une durée adéquate pour la détermination qui soit assez longue pour assurer la stabilisation du système, mais pas extrêmement coûteuse en termes de temps de calcul est à la fois subjectif et liée aux conditions spécifiques, donc pas universelle. Par exemple, comme montré par Schober et Peng[242], la température a un impact négatif sur le temps

de calcul, car la mobilité accrue des molécules retarde la stabilisation du système. Pour la même raison, la composition du CO₂ influe également sur le temps de stabilisation du système.

- Pour la production de configurations permettant d'évaluer la viscosité, après stabilisation de la masse volumique, un temps correspondant à 1 200 000 pas de calcul a été considéré comme suffisant pour tous les solvants, compositions et températures étudiés dans ce travail.

Notons que ce travail n'a pas pour objectif la comparaison de méthodologies ni l'analyse critique de la relation de Green-Kubo (GK), mais est simplement l'application d'une méthode déjà largement connue dans le domaine de la DM.

7.3 Validation de la méthode

Alors que la dynamique moléculaire et plus précisément la relation de GK pour les systèmes à l'équilibre ont souvent été utilisés pour déterminer la viscosité de solvants[230], [239], [241], les systèmes expansés par du CO₂ ont été très peu étudiés[86], [87]. De plus, en ce qui concerne les 12 solvants expansés étudiés dans ce travail, aucune donnée issue de la littérature sur la viscosité n'a été trouvée. Bien que dans le Chapitre 6 certaines données de la littérature des systèmes expansés par du CO₂ sont comparées avec les données de masse volumique obtenues par DM, la représentation correcte d'une propriété ne peut pas être gage de validité de la bonne représentation d'autres propriétés.

Compte tenu de cela, avant de procéder à l'obtention de données quantitatives issues de la simulation, il a été décidé de procéder à la comparaison d'autres systèmes expansés dont il existait des données de masse volumique et de viscosité. La sélection incluait deux composants : l'acétone et le décane. Dans ce cas deux différentes méthodes d'ajustement des charges ponctuelles ont été utilisées :

- Méthode du Potentiel Electrostatique (ESP)
- Méthode de mécanique quantique semi-empirique (AM1) avec la correction de liaisons BBC (AM1-BBC) [243]

Nos résultats concernant cette comparaison de la méthode avec la littérature ainsi que les résultats concernant deux solvants, les acétates de méthyle et d'éthyle, étudiés à différentes pressions et à deux températures, ont été publiés[244] dans le livre *27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Volume 40*, qui contient tous les articles présentés à ESCAPE27, qui a eu lieu à Barcelone en 2017. Cependant, certains résultats présentés dans ce mémoire de thèse, concernant principalement le décane, sont légèrement différents de ceux publiés, car la précision du calcul des charges ponctuelles a été améliorée après l'édition d'ESCAPE27.

7.3.1 Résultats de la validation

Les meilleurs résultats de masse volumique ont été obtenus avec la méthode ESP. Dans les Figure 7-1 et Figure 7-2, on peut voir les résultats de cette détermination ainsi que les écarts avec les valeurs mesurées. Elles prouvent que le champ de force et le procédé d'ajustement de la charge ont donné des résultats satisfaisants malgré leur caractère générique.

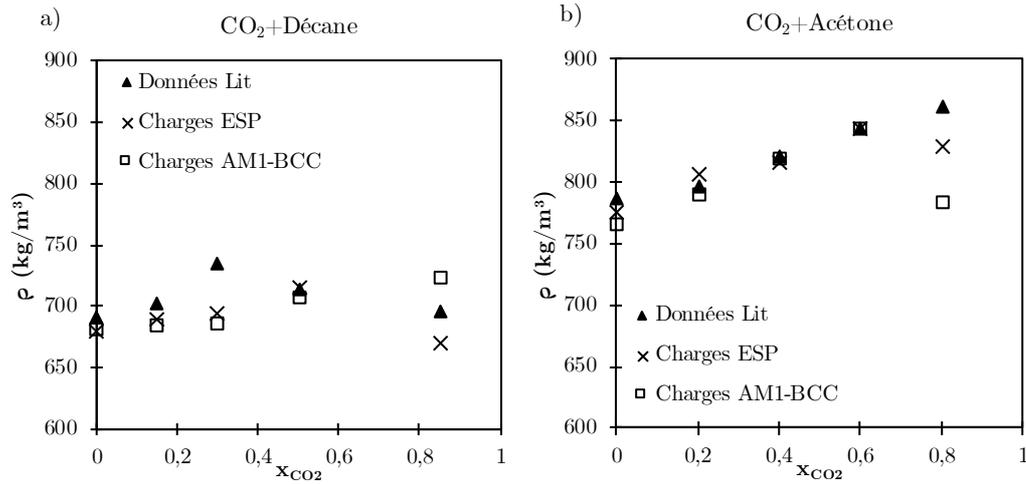


Figure 7-1 : Comparaison des déterminations par DM et littérature de la masse volumique des systèmes a) CO_2 +Décane à $344,2 \text{ K}$ et b) CO_2 +Acétone à $298,2 \text{ K}$. Réf : a) [233]; b) [232].

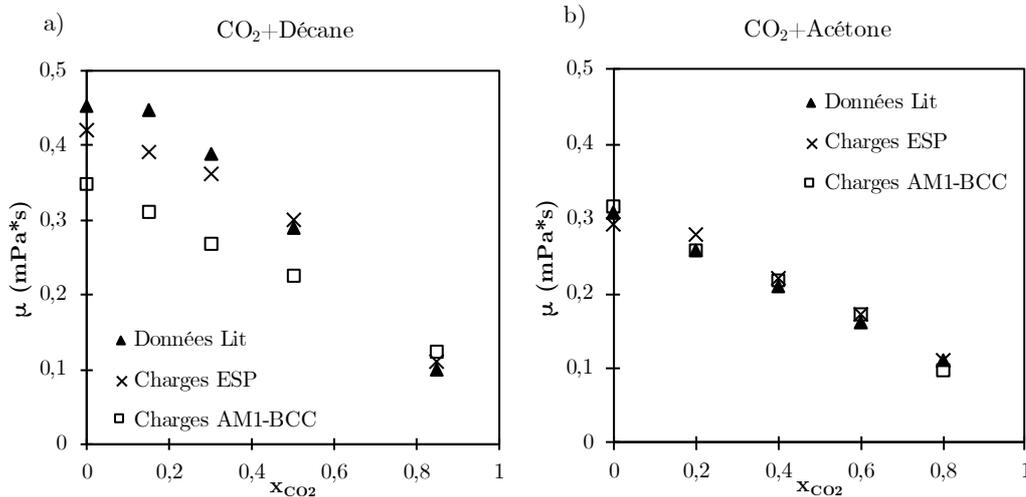


Figure 7-2 : Comparaison des déterminations par DM et littérature de la viscosité des systèmes a) CO_2 +Décane à $344,2 \text{ K}$ et b) CO_2 +Acétone à $298,2 \text{ K}$. Réf : a) [233]; b) [232].

D'après ces résultats et de façon inattendue, l'erreur sur la masse volumique semble ne pas être liée à l'erreur sur la viscosité pour ces cas. Il reste néanmoins vérifier la qualité des détermination expérimentales de la littérature, car il est connu que la méthode de Green-Kubo dépend d'une correcte représentation de la masse volumique, soit obtenue par DM soit définie avec des données expérimentales.

7.4 Détermination de la viscosité des systèmes expansés par du CO₂.

Les résultats de viscosité sont exposés ci-dessous, classifiés dans les groupes de familles : acétates d'alkyle, carbonates organiques, et autres.

7.4.1 Viscosité des acétates d'alkyle expansés par du CO₂.

L'évolution de la viscosité en fonction de la concentration du CO₂ peut être appréciée de la Figure 7-3 à la Figure 7-6.

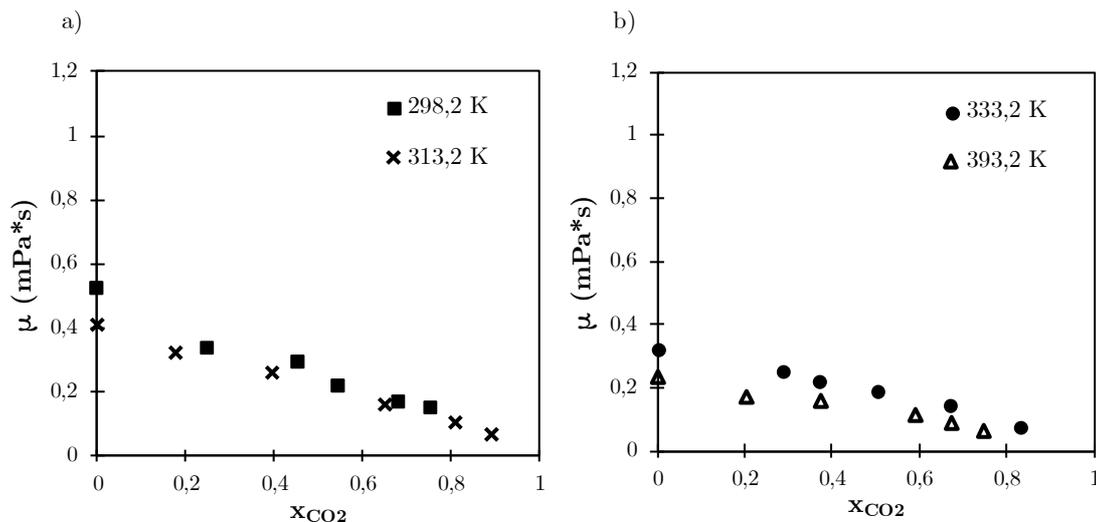


Figure 7-3 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO₂+Acétate de méthyle : a) 298,2K et 313,2K, et b) 333,2K et 393,2K.

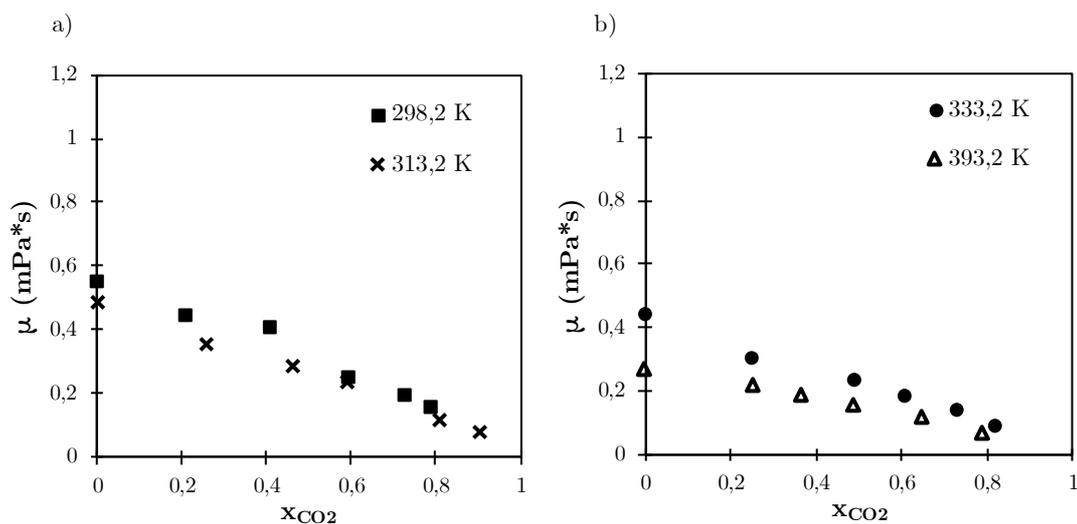


Figure 7-4 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO₂+Acétate d'éthyle : a) 298,2K et 313,2K, et b) 333,2K et 393,2K.

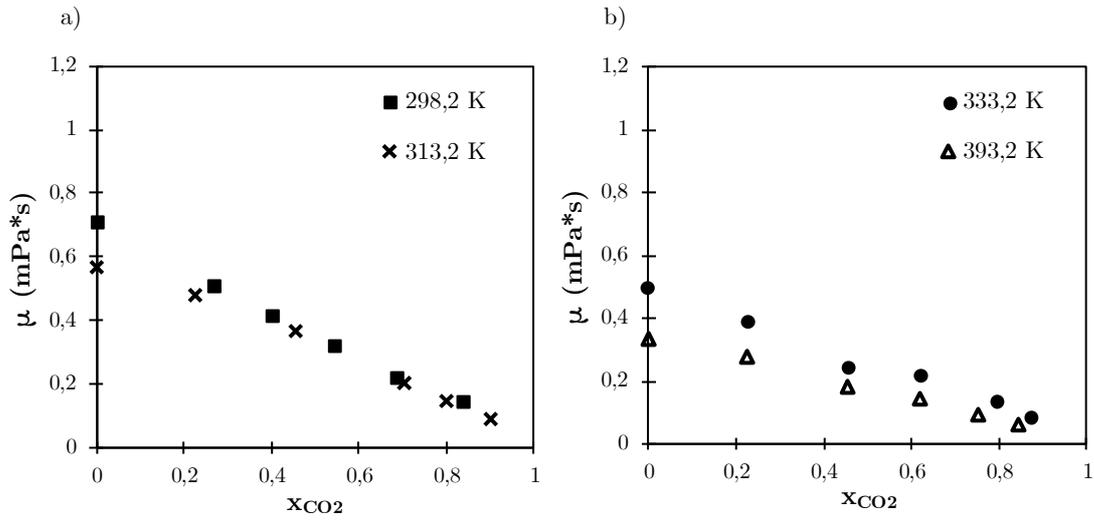


Figure 7-5 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO_2 +Acétate de propyle : a) 298,2K et 313,2K, et b) 333,2K et 393,2K.

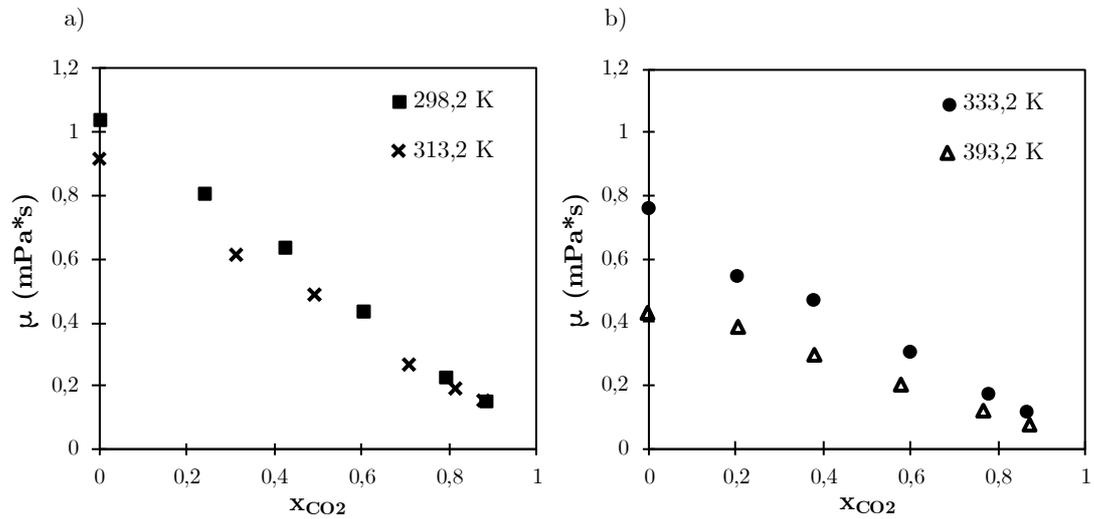


Figure 7-6 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO_2 +Acétate d'isoamyle : a) 298,2K et 313,2K, et b) 333,2K et 393,2K.

7.4.2 Viscosité des carbonates organiques expansés par du CO_2 .

L'évolution de la viscosité en fonction de la concentration du CO_2 peut être appréciée de la Figure 7-7 à la Figure 7-10.

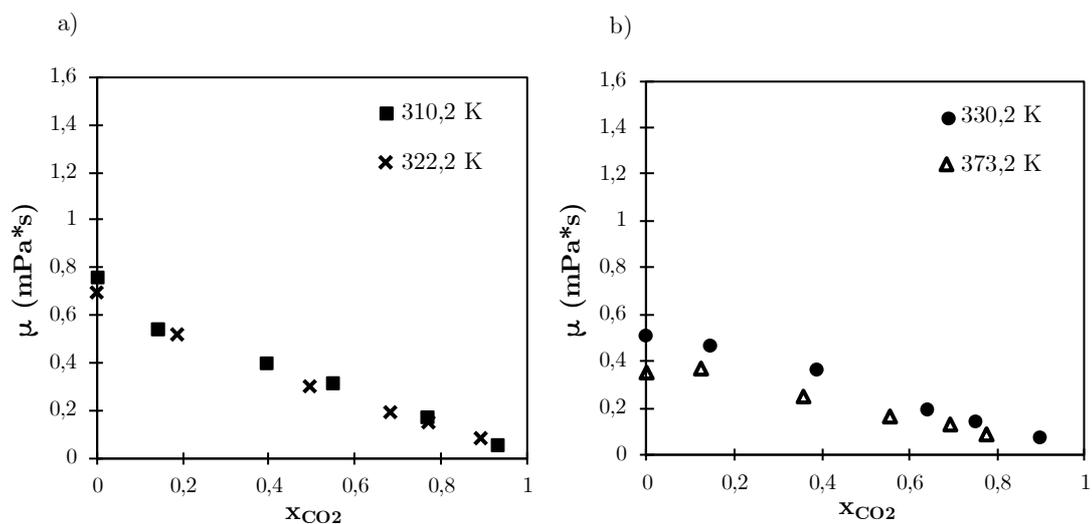


Figure 7-7 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO_2 +carbonate de diméthyle :
 a) 310,2K et 322,2K, et b) 330,2K et 373,2K.

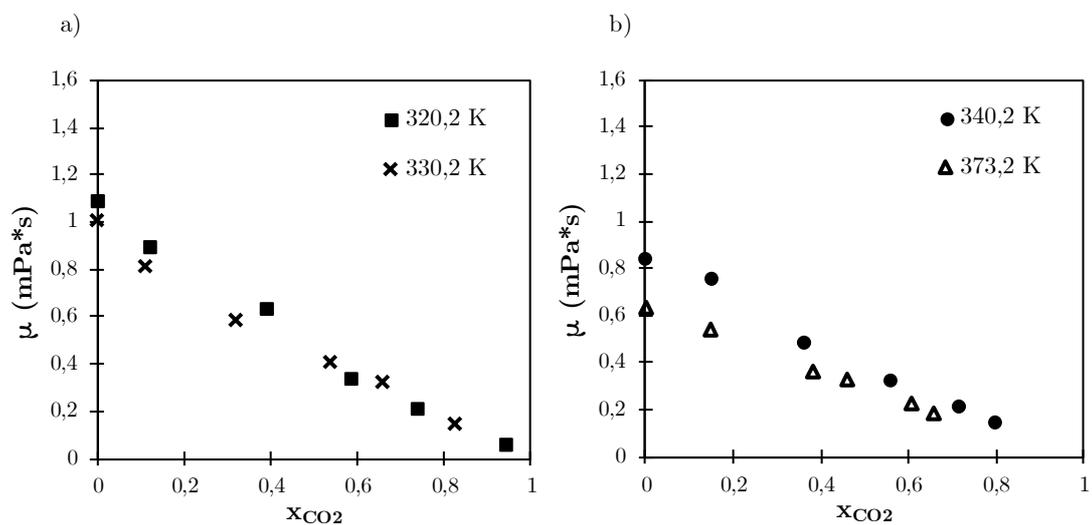


Figure 7-8 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO_2 +carbonate de diéthyle : a)
 320,2K et 330,2K, et b) 340,2K et 373,2K.

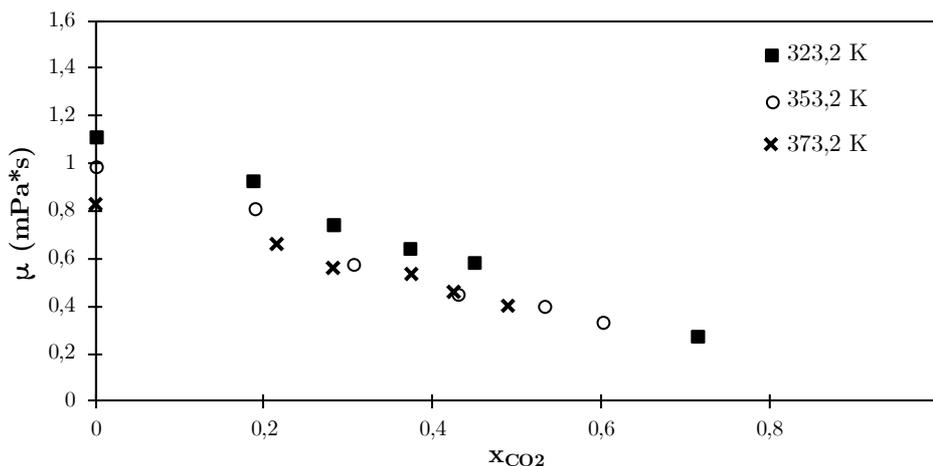


Figure 7-9 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO_2 +carbonate d'éthylène at 323,2K, 353,2K et 373,2K.

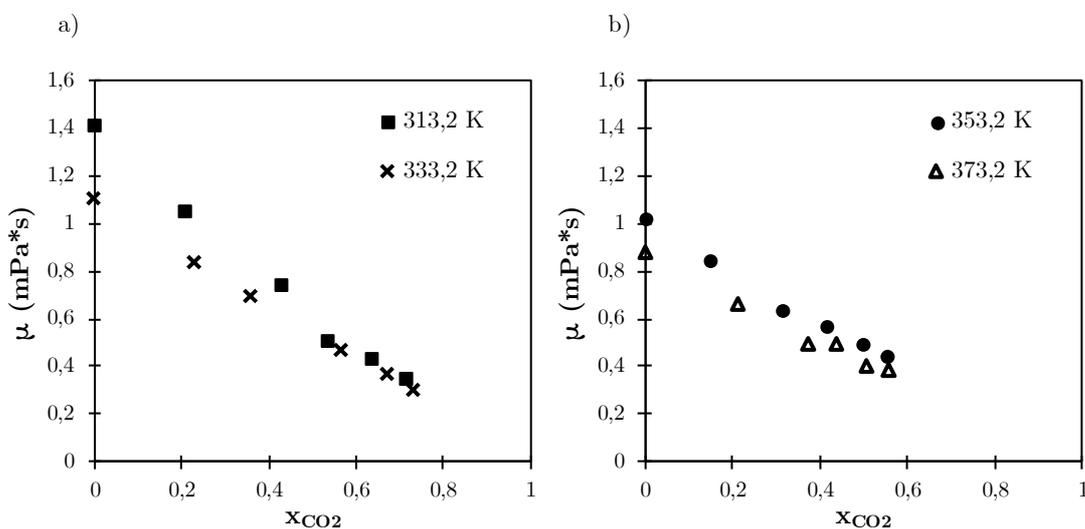


Figure 7-10 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO_2 +carbonate de propylène : a) 313,2K et 333,2K, et b) 353,2K et 373,2K.

7.4.3 Viscosité des solvants biosourcés « autres » expansés par du CO_2 .

L'évolution de la masse volumique en fonction de la concentration du CO_2 peut être appréciée de la Figure 7-11 à la Figure 7-14.

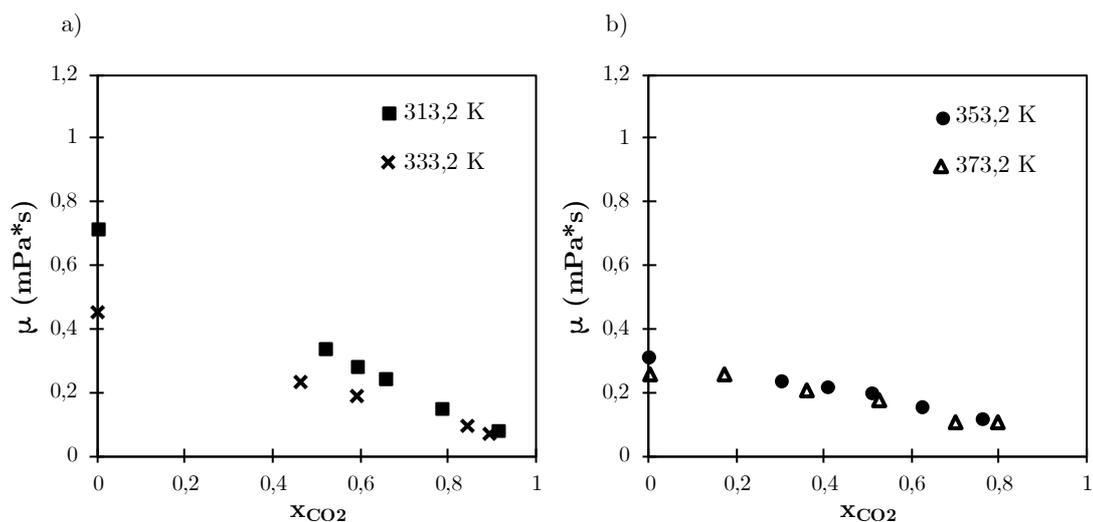


Figure 7-11 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO_2 +Anisole : a) 313,2K et 333,2K, et b) 353,2K et 373,2K.

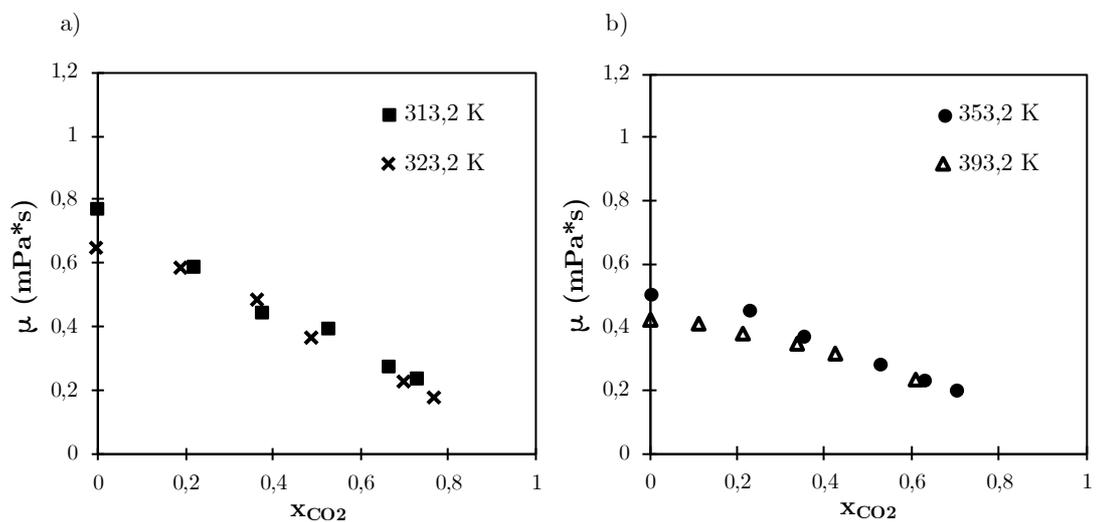


Figure 7-12 : Viscosité vs fraction molaire pour le système CO_2 +Vératrole : a) 313,2K et 323,2K, et b) 353,2K et 393,2K.

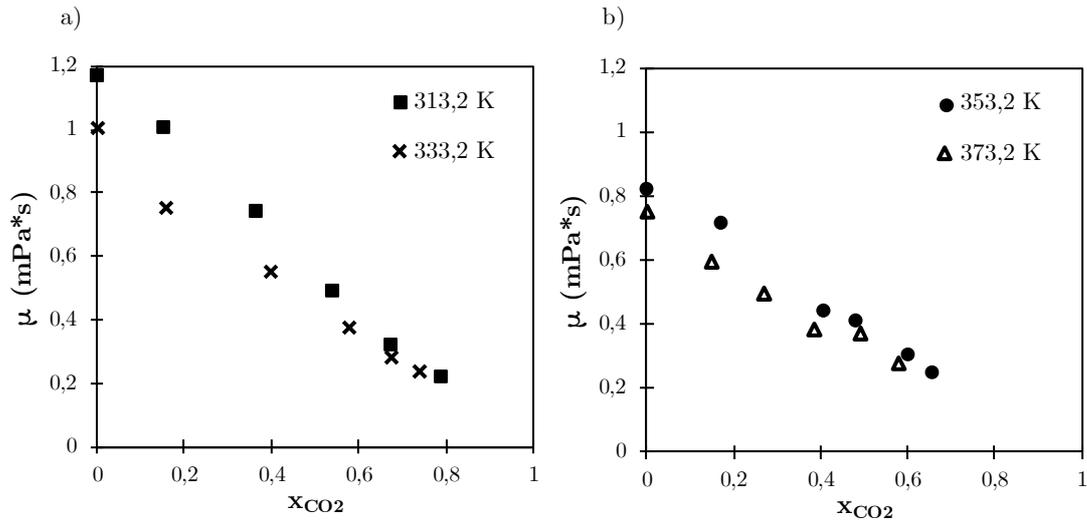


Figure 7-13 : Viscosité vs fraction molaire pour le système $\text{CO}_2 + \gamma$ -valérolactone : a) 313,2K et 333,2K, et b) 353,2K et 373,2K.

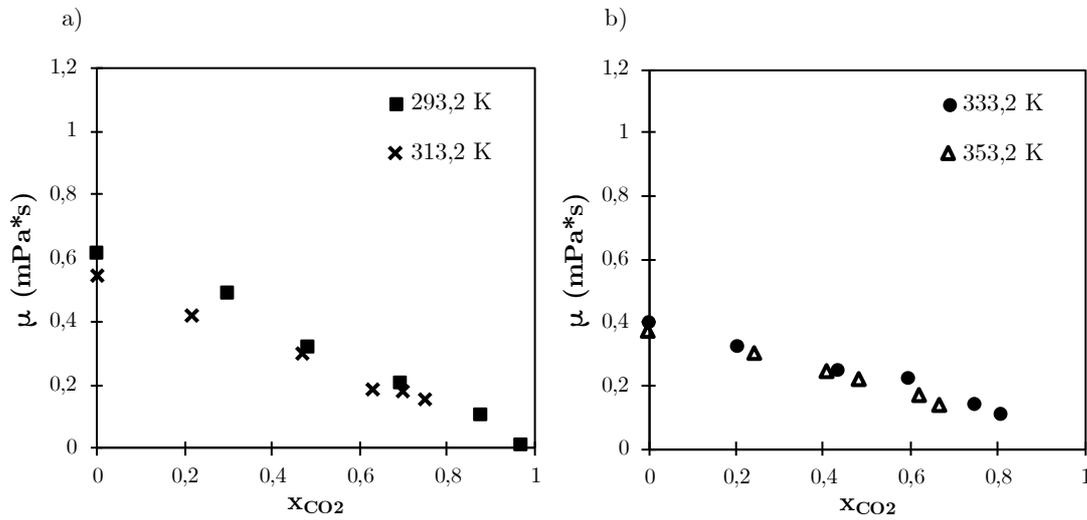


Figure 7-14 : Viscosité vs fraction molaire pour le système $\text{CO}_2 + 2$ -méthyletetrahydrofurane : a) 293,2K et 313,2K, et b) 333,2K et 353,2K.

7.5 Discussion

Pour tous les solvants considérés ici, la détermination des viscosités par Dynamique Moléculaire a montré une forte modulation, décroissante, de cette propriété avec l'ajout de CO₂.

En ce qui concerne les corps purs, la relation de Green-Kubo a donné des résultats satisfaisants. La comparaison avec la littérature n'est pas aisée car les températures des calculs ne correspondent pas avec les températures de la littérature. Cependant, on observe un décalage très important dans les composés à structure cyclique. Par exemple, le calcul du carbonate d'éthylène ($\mu^{40\text{ °C,litt}}=1,9$ mPa.s) donne une viscosité de 1,11 mPa.s à 50°C (323,2K), et le carbonate de propylène ($\mu^{25\text{ °C,litt}}=2,53$ mPa.s) donne une viscosité de 1,41 mPa.s à 40 °C (313,2K). Cette sous-estimation pourrait indiquer une difficulté du modèle ou du potentiel utilisé à prendre en compte correctement ces structures cycliques.

Bien que la méthode ne donne pas une erreur statistique, on observe que sur certains composés il y a certaines valeurs qui semblent s'écarter légèrement de la tendance quasi-linéaire globale. Ces points singuliers sont plus évidents par exemple pour $x_{\text{CO}_2} \approx 0,4$ dans la Figure 7-4-a, l'isotherme à 298,2K. On considère que cette singularité ne correspond pas à la réalité mais qui montre plutôt comment la correcte représentation de la viscosité va dépendre du potentiel, et de la correcte détermination de la masse volumique avant le calcul dans l'ensemble NVE.

En ce qui concerne le phénomène de modulation de la viscosité par le CO₂, différents facteurs peuvent être traités séparément.

Tout d'abord, pour les fractions molaires faibles à modérées, la réduction de la viscosité semble linéaire en fonction de l'ajout de CO₂ et ensuite la réduction de la viscosité devient moins prononcée, comme par exemple pour le cas de la γ -valérolactone (Figure 7-13). On constate également que, à composition constante, la viscosité des solvants expansés diminue avec l'augmentation de la température.

Ensuite, à partir des informations de masse volumique, on peut calculer la relation entre l'expansion volumique ($V/V^0\%$) avec la viscosité. Tracée dans la Figure 7-15 pour les acétates d'alkyle comme exemple, cette relation n'est pas linéaire car la viscosité subit une diminution drastique jusqu'à une valeur d'expansion relative de 200%. Ensuite la diminution continue de façon moins prononcée, car on est déjà à proximité des valeurs du CO₂ pur.

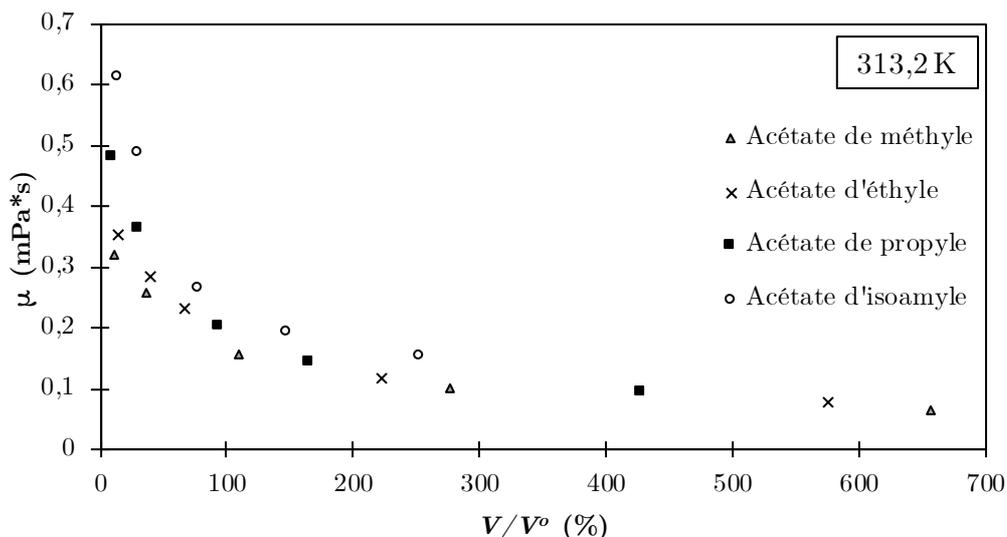


Figure 7-15 : Viscosité en fonction de l'expansion volumique pour les acétates d'alkyle à 313,2K.

En ce qui concerne la relation entre viscosité et masse volumique, la théorie de Enskog[245] suggère que si la masse volumique augmente, la viscosité sera aussi augmentée. La viscosité d'un fluide est étroitement liée à l'interaction des molécules en mouvement, donc plus les molécules sont proches, plus le degré d'interaction est élevé. Cependant, la masse volumique de certains solvants organiques peut faire apparaître une légère augmentation avec l'ajout de CO₂ avant de chuter nettement alors que la viscosité diminue toujours quand la fraction molaire de CO₂ augmente. Dans le cas des acétates à 313,2 K, la Figure 7-16 montre comment ce **changement de tendance** se manifeste indiquant qu'il n'y a pas une forte corrélation entre μ et ρ .

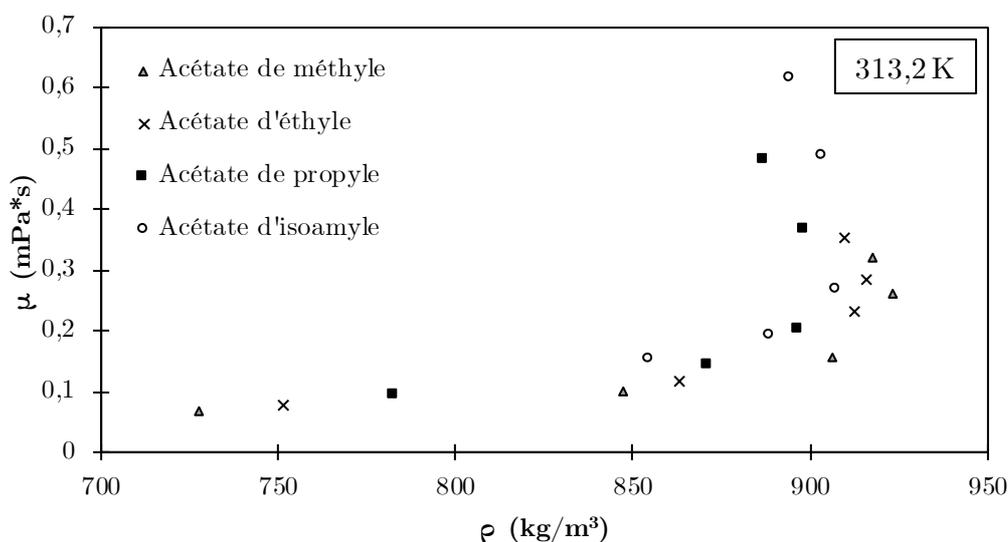


Figure 7-16 : Viscosité en fonction de la masse volumique pour les acétates d'alkyle à 313,2K.

On peut donner une explication de ce phénomène par l'effet de clustering discuté au Chapitre 6. Dans ce cas, les molécules de CO₂ se positionnent dans les interstices entre

les molécules d'acétates, ce qui augmente la masse volumique, mais diminue les forces d'interaction électrostatiques. Après la *saturation* de ces clusters, l'expansion volumique survient et la viscosité continue à descendre de manière presque linéaire avec la concentration molaire du gaz.

Ce phénomène se répète pour l'anisole, le vératrole, le 2-méthyletetrahydrofurane, et les carbonates linéaires, mais n'est pas observé pour les carbonates cycliques (carbonate d'éthylène et carbonate de propylène) ni pour la γ -valérolactone.

En conclusion, alors que la pression ne produit que très peu de changements dans les solvants purs et peu pour le CO₂ pur, en accord avec Zhong *et al.*[246], de façon prévisible, la montée de pression de CO₂ dans un liquide expansé diminue significativement la viscosité du fait de la dissolution du gaz. En revanche, la température produit un effet moins prévisible, car son augmentation diminue la viscosité des solvants purs, mais en même temps défavorise la dissolution du CO₂ dans le liquide et donc, la modulation.

7.6 Conclusions

Ce chapitre a présenté les résultats de déterminations numériques de la viscosité des systèmes expansés par du CO₂. La méthode utilisant la relation de Green-Kubo, est basée sur la fluctuation des tenseurs des contraintes, et c'est la seule méthode de détermination en DM capable de calculer la viscosité pour les systèmes en équilibre de phase. Une fois la méthode évaluée par comparaison des données de la littérature pour l'acétone et le décane, les 12 solvants objets du présent travail ont été simulés.

Pour les composés purs, une bonne prédiction de la viscosité a été observée, sauf pour les solvants cycliques, dont le cycle semble être difficile à représenter avec le champ de force généraliste utilisé ici.

Les résultats des systèmes expansés montrent une relation assez linéaire entre la viscosité dynamique et la fraction molaire du CO₂, qui évolue de la viscosité du solvant pur vers celle du CO₂ pur. On observe en même temps que la diminution de la viscosité se produit au début de l'expansion volumique, quand le volume est doublé ($V/V^{\circ\%} = 200$). La température, de façon attendue, semble diminuer la viscosité mais comme la solubilité du CO₂ diminue également, ces deux effets antagonistes résultent en une tendance quasi-linéaire avec une pente plus faible. A partir de ces informations, on peut affirmer que la concentration du CO₂ dû à la pression reste bien le facteur essentiel de modulation de la viscosité, et que les propriétés seront plus faciles à prédire dans la zone de relation linéaire entre la pression et la fraction molaire.

Finalement, la prédiction de la viscosité pourrait être améliorée si les paramètres du champ de force étaient adaptés pour mieux représenter les cycles des solvants organiques, car une bonne représentation de la masse volumique est nécessaire pour obtenir de bons résultats de viscosité.

Chapitre 8 : Etude des cas

L'étude des propriétés des liquides expansés par un gaz (LEGs) a été souvent réalisée pour comprendre le phénomène d'expansion volumétrique et ses conséquences sur ses propriétés physicochimiques. Dans le présent travail, nous nous sommes concentrés sur une famille particulière de systèmes expansés, les solvants biosourcés expansés par du CO₂. Dans le cadre de l'objectif général de ce travail présenté en introduction, nous avons voulu aller au-delà de la seule caractérisation quantitative des propriétés physicochimiques de ces systèmes pour mettre en évidence leur application dans des procédés chimiques existants. Cette étape est nécessaire pour promouvoir l'utilisation des systèmes expansés même si cela n'a pas été l'objet central de ce travail de thèse.

Malgré le peu de développement d'applications au niveau industriel, certaines applications précises sont en cours, comme l'utilisation de systèmes expansés dans l'hydroformylation catalytique des oléfines [247] où il a été montré que les fréquences de renouvellement de l'hydroformylation (TOF) étaient jusqu'à 4 fois plus élevées dans les LEGs que dans les solvants organiques purs. Il s'est avéré également que les coûts (à la fois les dépenses d'investissement et les coûts de traitement) sont plus faibles dans les procédés impliquant des LEGs que dans les procédés conventionnels[248].

C'est précisément le développement de telles applications qui à la fois valide et valorise les études fondamentales sur lesquelles se fonde l'ingénierie des solvants.

Dans ce cadre, nous présentons ici deux études de cas, réalisées en collaboration avec d'autres équipes de recherche, qui illustrent certains des avantages de l'utilisation de solvants expansés. Tout d'abord, il s'agit de l'étude réalisée en collaboration avec le Tokyo Institute of Technology au Japon (équipe Pr. Tomoko Matsuda) où le système CO₂+2-méthyltétrahydrofurane est utilisé en tant que milieu réactionnel une réaction de biocatalyse enzymatique où apparaissait un phénomène d'encombrement stérique[249], améliorant fortement la taux de conversion. D'ailleurs, l'activité enzymatique de la CALB (*Candida antarctica* sur résine acrylique), a été fortement corrélée à la polarité (π^*) du milieu expansé.

Une autre étude a concerné l'utilisation de certains acétates d'alkyle expansés par du CO₂ ont été utilisés comme moyen de fabrication de microparticules de TiO₂ (Anatase) pour la fabrication de cellules solaires à pigment photosensible (DSSC en anglais). Ce travail a été réalisé en collaboration avec la Western University, Ontario, Canada (équipe du Pr. Paul Charpentier) [250]. Les microparticules ont été caractérisées et il s'est avéré possible de modifier leurs propriétés (taille, surface spécifique, etc.) en modulant des propriétés du milieu expansé.

Dans les deux cas proposés ici, l'étude s'est cependant limitée à une simple observation du degré d'optimisation du procédé obtenu grâce à l'application des LEGs. Ces résultats, très favorables, sont maintenant générateurs de nouveaux travaux qui vont inclure, outre les études fondamentales, leur faisabilité technique et économique.

Ces deux applications sont présentées en détail ci-après sous leur forme originale de publication scientifique.

Modulating Biocatalytic Activity toward Sterically Bulky Substrates in CO₂-Expanded Biobased Liquids by Tuning the Physicochemical Properties

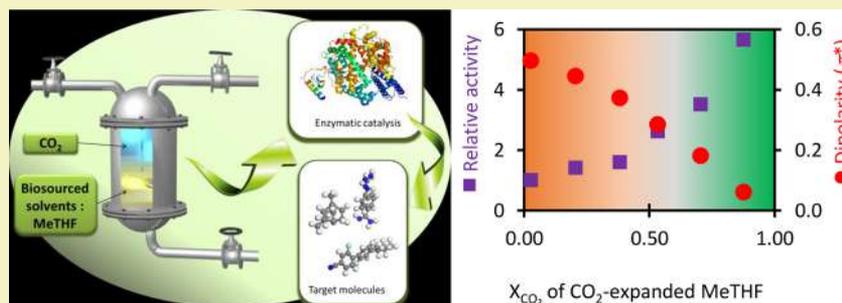
Hai N. Hoang,^{†,§} Emanuel Granero-Fernandez,^{‡,§} Shinjiro Yamada,[†] Shuichi Mori,^{||} Hiroyuki Kagechika,^{||} Yaocihuatl Medina-Gonzalez,^{*,‡} and Tomoko Matsuda^{*,†}

[†]Department of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8501, Japan

[‡]Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 4 Allée Emile Monso, CS84234, F-31432 Toulouse Cedex 4, France

^{||}Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University, 2-3-10 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0062, Japan

Supporting Information



ABSTRACT: The study of CO₂-expanded liquids using a green component such as a biobased solvent has been recently raised as a new concept for an alternative solvent and yet been largely unexplored in the literature for neither fundamental nor application studies. On the other hand, structural bulkiness of substrates remains one of the main limitations to promote enzymes as an efficient versatile catalytic tool for organic synthesis, especially biocatalysis in nonconventional solvents. Herein, we report a detailed investigation of CO₂-expanded biobased liquids as reaction media for improved biocatalysis of sterically hindered compounds. We found that CO₂ acts as a crucial trigger for various lipases to catalyze transesterification of challenging bulky alcohols in CO₂-expanded 2-methyltetrahydrofuran (MeTHF). Furthermore, this study determines the physicochemical and transport properties of CO₂-expanded MeTHF for the first time, which were then utilized for modulating biocatalytic activity. It was found that lipase activity increased with the accordingly decrease of the dipolarity of CO₂-expanded MeTHF, which is tunable by altering the concentration of CO₂ in the solvent system.

KEYWORDS: Pressurized carbon dioxide, *Candida antarctica* lipase B, 2-Methyltetrahydrofuran, Transesterification, Kinetic resolution, Substrate specificity, Solvatochromism, Green solvent engineering

INTRODUCTION

Solvents, which play an important role in chemical and pharmaceutical industries, have often been claimed as a major source of waste generation and associated environmental and economic burdens.^{1–3} With the eco-environmental urge of developing sustainable processes, academic and industrial intentions have been focused both on minimizing the overall solvent usage and on replacing traditional organic solvents by more environmentally friendly alternatives.^{4–6}

A novel class of alternative solvents is gas-expanded liquids,^{7–9} more particularly CO₂-expanded liquids (CXLs).¹⁰ They are considered as tunable solvents and very promising as they inherit the advantages of pressurized CO₂ and of traditional solvents in an optimal fashion: (1) the dissolved

CO₂ can tune the physicochemical and transport properties of the solvent such as viscosity, density, and diffusivity across a large polarity range, and (2) the component organic solvent improves the solubility of polar compounds (Figure 1). The use of CXLs, on the other hand, can overcome the sustainable drawbacks of the required high working pressure of supercritical CO₂ and subsequently reduces the installation cost of equipment and energy consumption of operation.¹¹ Other important environmental advantages include the reduced waste of organic solvents because CXLs are generated by substantially

Received: August 30, 2017

Revised: October 3, 2017

Published: October 14, 2017

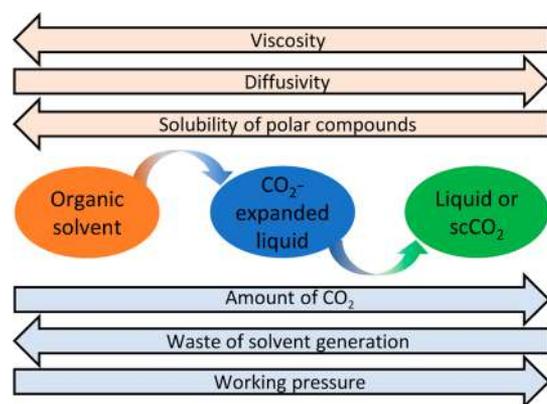


Figure 1. Green and sustainable use of carbon dioxide to tune the physical properties of solvents.

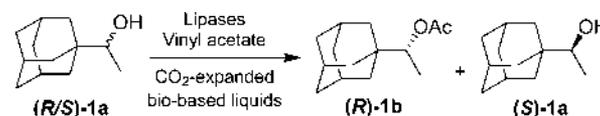
replacing the organic solvents with the environmentally benign dense CO_2 .

On the other hand, the biocatalytic processes, which have been well established as a topic of chemical research,^{12–14} shares many attractive features in the context of green chemistry and sustainability.¹⁵ Traditionally, biocatalysts have been used in aqueous solvents, which sometimes results in inevitable side reactions and low solubility toward hydrophobic compounds. The scope of biocatalysis, especially in organic synthesis,¹⁴ has been extended through the use of enzymes in organic solvents¹⁶ and in nonconventional solvents^{17,18} such as supercritical¹⁹ and liquid^{20–22} CO_2 , ionic liquids,²³ and deep eutectic solvents.^{24,25} To date, however, the study of CXLs as reaction media for a biocatalysis process has remained less explored.

Although the use of CXLs adheres to some principles of green chemistry and sustainability, such as reduced waste of organic solvents and energy cost, usually a CXL system employs a petroleum-sourced volatile organic compound, which is depletable and often harmful to the environment. Therefore, classical CXLs cannot be adequately satisfactory as green solvents. An alternative way out is to replace the conventional harmful organic solvents with environmentally friendly biobased liquids.^{26–28} Previously we reported CXLs using biobased liquids such as 2-methyltetrahydrofuran (MeTHF) as reaction media for *Candida antarctica* lipase B (Novozym 435, CALB) to effectively catalyze kinetic resolution of various *sec*-alcohols.²⁹ MeTHF, which can be derived from lignocellulosic biomass, has recently gained much interest as a promising and an emerging biobased solvent for various synthesis applications^{30–32} including biocatalysis.^{33,34} However, as there has been no studies on the solvent properties of CO_2 -expanded MeTHF reported, the biocatalytic behavior in this novel medium has not yet been addressed.²⁹

In the present study, by using 1-adamantylethanol **1a** as a challenging bulky model substrate, it was found out that CO_2 acts as a crucial trigger for various lipases to catalyze transesterification in a wide range of CO_2 -expanded biobased liquids (Scheme 1). In order to explain our observation, the physicochemical and transport properties of CO_2 -expanded MeTHF were studied both experimentally and by molecular modeling. Thus, the vapor–liquid equilibrium and polarity of the expanded phase were determined experimentally; in particular, the polarity of the expanded phase was determined by solvatochromic measurements. The density and viscosity of the CO_2 -expanded phase were obtained by molecular dynamics.

Scheme 1. Kinetic Resolution of *rac*-1-Adamantylethanol **1a** by Lipases in CO_2 -Expanded Biobased Liquids



The improved lipase activity can be attributed to important changes in solvent properties, of which transport properties are enhanced in CO_2 -expanded MeTHF by the decrease of viscosity and density, while the dipolarity/polarizability parameter naturally decreases to a certain degree that is ideal for the lipase-catalyzed reaction. Significantly, this study shows for the first time that the activity of a biocatalysis process in CO_2 -expanded MeTHF at different temperatures was closely correlated to the physicochemical properties, which are modulated by tuning the CO_2 molar fraction (X_{CO_2}).

RESULTS AND DISCUSSION

Lipase-Catalyzed Transesterification of **1a.** First, transesterification of *rac*-1-adamantylethanol **1a** using vinyl acetate as an acyl donor was investigated in MeTHF and CO_2 -expanded MeTHF using various lipases. Because MeTHF has a low hydrophobicity ($\log P = 1.0$, Supplementary Table S1), which could be unfavorable for lipase-catalyzed reaction in organic solvents,³⁵ we also performed the same reactions in hexane ($\log P = 3.5$, Supplementary Table S1) and CO_2 -expanded hexane for comparison (Table 1). Vinyl acetate was used in a small volume ($50 \mu\text{L}$) compared to a bulk amount of MeTHF or hexane to minimize the solvent effect of vinyl acetate, which can also contribute as a cosolvent if used in a large amount. As can be seen from Table 1, most of the used enzymes exhibited no or very low catalytic activity for the transesterification of **1a**, although they have potent catalytic activity toward general *sec*-alcohols such as 1-phenylethanol. The low reactivity of those lipases toward the bulky substrate 1-adamantylethanol **1a** may resulted from (1) the nature of the lipase, of which the substrate-binding cavity is not large enough to accommodate the bulky substrate **1a**, or (2) the low stability of the used lipase under nonaqueous solvents. Among the examined enzymes, *Candida antarctica* lipase B (CALB) and lipase TL showed high conversions in CO_2 -expanded liquids. Notably, when used in CO_2 -expanded systems, CALB and PS-C performed much higher than in neat MeTHF or hexane. To elucidate the mechanism of this phenomenon, we selected CALB for further investigations because it showed high conversion and improved activity in CO_2 -expanded liquids.

Effect of Biobased Liquids with and without CO_2 Expansion on Conversion of CALB-Catalyzed Transesterification of **1a.** The transesterification of *rac*-1-adamantylethanol **1a** catalyzed by CALB was performed under various biobased liquids (Figure 2) and compared with the reactions in their CO_2 -expanded counterparts. Seven biobased liquids with different hydrophobicity ($\log P$) (Supplementary Table S1) were used in this study. Three lignocellulosic biomass derivatives (γ -valerolactone, MeTHF, and 2-methylfuran),^{36,37} diethyl carbonate,^{38,39} and two citrus-derived alkanes (*p*-cymene and (+)-limonene)⁴⁰ have been reported as promising solvents for reactions,³² including some biocatalysis processes.⁴¹ (–)-Limonene is not a natural-derived source but was employed for a comparison with its natural counterpart (+)-limonene. The green credentials of these

Table 1. Lipase-Catalyzed Transesterification of *rac*-1-Adamantylethanol 1a^a

lipase (organism, carrier)	neat MeTHF		CO ₂ -expanded MeTHF		neat hexane		CO ₂ -expanded hexane	
	conversion (%)	<i>E</i> value	conversion (%)	<i>E</i> value	conversion (%)	<i>E</i> value	conversion (%)	<i>E</i> value
CALB (<i>Candida antarctica</i> , acrylic resin)	<1 ^b	n.d.	29 ^b	>200	3.1 ^b	n.d.	29	>200
TL (<i>Pseudomonas stutzeri</i> , beige powder)	47	>200	45	>200	45	>200	36	>200
PS-D (<i>Burkholderia cepacia</i> , diatomite)	<1	n.d.	3.5	>200	6.9	>200	<1	n.d.
PS-C (<i>Burkholderia cepacia</i> , ceramic)	1.3	n.d.	7.4	>200	5.1	>200	12	>200
LIP 301 (<i>Pseudomonas sp.</i> , hyflo supercel)	6.3	>200	4.5	>200	22	>200	<1	N.d.
LPL 311 (<i>Pseudomonas sp.</i> , lyophilized powder)	24	>200	2.1	>200	14	>200	<1	N.d.

^aConditions: 0.10 mmol *rac*-1-adamantylethanol 1a, 0.53 mmol vinyl acetate, 10 mg lipase, 10 mL solvent (CO₂-expanded liquid 10% v/v concentration, 60 bar), 293 K, 24 h. Lipase AK (*Pseudomonas fluorescens*, lyophilized powder), AH (*Burkholderia cepacia*, beige powder), Lipozyme (*Mucor miehei*, ion-exchange resin) resulted in no or very low conversion (<2%) in all solvent systems. ^bData taken from ref 29.

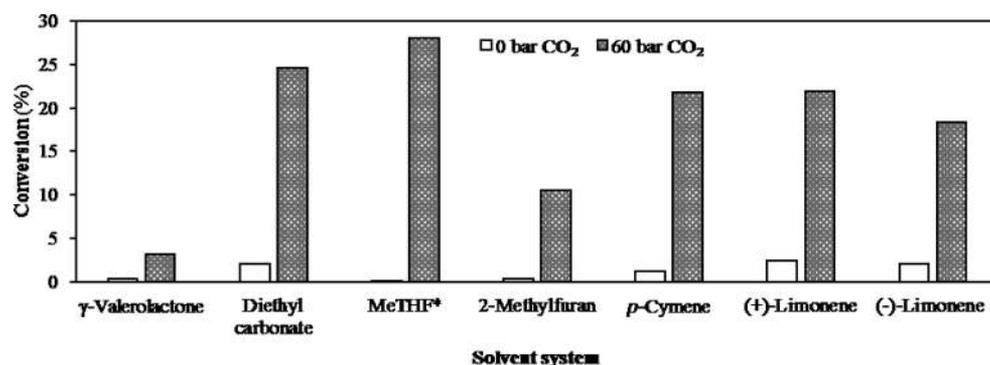


Figure 2. Effect of biobased liquids with and without CO₂ expansion on conversion of CALB-catalyzed transesterification of 1a. Reaction conditions: 0.10 mmol of *rac*-1-adamantylethanol 1a, 0.53 mmol of vinyl acetate, 10 mg of Novozym 435, 10 mL of CO₂-expanded liquid (biobased liquid concentration 10% v/v, 60 bar), 293 K, 24 h. *Data taken from ref 29 and Table 1.

biobased liquids selected have been discussed and ranked in a recent solvent selection guide.⁶ None of the biobased liquids used in this work are considered hazardous or highly hazardous. They all were found to solubilize CO₂ in such great quantity that volumetric expansion of CO₂-expanded phase is up to 10-fold (Supplementary Figure S1), which leads us to categorize these fluids as class II liquids according to Jessop and Subramaniam.⁹

The conversion of CALB-catalyzed transesterification of *rac*-1-adamantylethanol 1a was very low in all neat biobased solvents (Figure 2). After 24 h, the highest conversion of less than 3% was found in neat (+)-limonene. It should be noticed that many of the biobased solvents used have been reported as effective platforms for CALB to catalyze a typical esterification of hexyl laurate,⁴¹ which suggested that the bulkiness of the substrate 1a determined the low conversion of CALB to catalyze the reaction in this study. In contrast, the lipase exhibited impressively high conversion under all corresponding CO₂-expanded liquid systems (Figure 2).

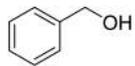
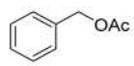
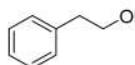
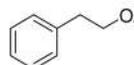
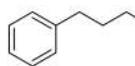
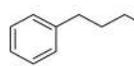
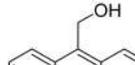
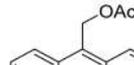
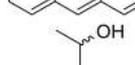
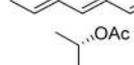
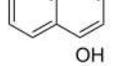
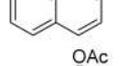
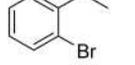
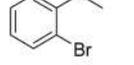
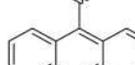
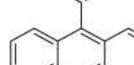
The highest conversions were observed in CO₂-expanded MeTHF (29%) and CO₂-expanded diethyl carbonate (25%). There were no significant differences between (+) and (-)-limonene on the CALB-catalyzed reaction. With CO₂-expanded γ -valerolactone, a conversion of 3.1%, but higher than neat γ -valerolactone, was observed. The much higher conversions observed in all CO₂-expanded systems implied the crucial role of the presence of CO₂ pressure to accelerate the lipase to mediate the reaction. Lipases have been reported to generally afford higher activity in more hydrophobic solvents (solvents with higher log *P*)¹⁶ compared to other conventional solvents for (trans)esterification.^{21,29,41,42} It should be noticed that addition of CO₂ to a hydrophilic solvent such as MeOH

can increase the nonpolarity and hydrophobicity of this solvent.²⁹ However, since all conversions in hexane (log *P* = 3) and biobased solvents (with different log *P* values, Supplementary Table S1) were low (<4%), the hydrophobicity (log *P*) alone cannot explain the high reaction conversions obtained in CO₂-expanded liquids. Without the presence of CO₂, the enzyme failed to mediate the reaction of bulky 1a even in neat hydrophobic solvents such as hexane (Table 1) or *p*-cymene (Figure 2). Thereby, the high conversion observed for CALB to transform bulky 1a in CO₂-expanded systems could contribute to important changes in the enzyme structure which are induced by pressurized CO₂.

Effect of Reaction Pressure on Conversion of CALB-Catalyzed Transesterification of 1a. As stated above, CO₂ pressure may induce increased conversions in CO₂-expanded liquids, which can be differentiated into the effect of pressure and of CO₂ molecules. To study the effect of pressure, reactions under high pressure were performed at 60 bar of vinyl acetate, hexane, or MeTHF by using the same apparatus but pumping solvent liquids instead of CO₂ gas.⁴³ However, the reaction did not proceed at high pressure (60 bar) without using CO₂. Only traces of conversions were seen with MeTHF and vinyl acetate (<1%). Although a small increase of performance was observed in the case of hexane at high pressure (5.3% conversion at 60 bar compared with 3.1% conversion at ambient pressure), it was not significant when compared with CO₂-expanded system (29%, Table 1). This behavior suggests that high pressure is not the main factor to increase the high conversion for the lipase to catalyze transesterification of bulky substrate 1a.

Effect of Incubation of CALB with CO₂-Expanded MeTHF on Conversion of the CALB-Catalyzed Transesterification of 1a. To investigate whether pressurized CO₂

Table 2. Effect of Substrate Bulkiness on CALB-Catalyzed Transesterification in MeTHF and CO₂-Expanded MeTHF

Substrate	Solvent	Time ^a (h)	Product	Conversion (%)	<i>E</i> value
2a 	MeTHF	0.5 ^b	2b 	23	-
	CO ₂ -expanded MeTHF			19	-
3a 	MeTHF	0.5 ^b	3b 	18	-
	CO ₂ -expanded MeTHF			33	-
4a 	MeTHF	0.5 ^b	4b 	36	-
	CO ₂ -expanded MeTHF			33	-
5a 	MeTHF	48	5b 	1.5	-
	CO ₂ -expanded MeTHF			44	-
6a 	MeTHF	1	6b 	2.6	N.d.
	CO ₂ -expanded MeTHF			23	>200
7a 	MeTHF	5	7b 	<1	N.d.
	CO ₂ -expanded MeTHF			19	>200
8a 	MeTHF	24	8b 	<1	N.d.
	CO ₂ -expanded MeTHF			<1	N.d.
9a 	MeTHF	28	9b 	1.6	N.d.
	CO ₂ -expanded MeTHF			26	>200

^aThe reactions were stopped before reaching 50% conversion to show differences between the reactions in the two media and differences among substrates. ^bNovozym 435, 5 mg. ^cReaction conditions: alcohol (2–4a 0.40 mmol, 5–8a 0.10 mmol, 9a 0.02 mmol), vinyl acetate (0.53 mmol), Novozym 435 (10 mg), in 10 mL of MeTHF or in 10 mL of CO₂-expanded MeTHF (MeTHF concentration 10% v/v, 60 bar) at 293 K. n.d.: not determined due to low conversion observed..

contributes to an irreversible or reversible conformation change of the enzyme structure to expand substrate specificity, CALB was pretreated by the incubation in CO₂-expanded MeTHF (10% v/v MeTHF, 60 bar) for 7 h before employing for transesterification of *rac*-1-adamantylethanol 1a.⁴⁴ The pretreated CALB resulted in a very low conversion in neat MeTHF (<1%), while it retained high conversion in CO₂-expanded MeTHF with excellent enantioselectivity (conversion 31%, *E* > 200). Therefore, the effect induced by CO₂ is reversible, and the presence of CO₂ in the medium is mandatory for the reaction to take place.

Effect of Substrate Bulkiness on Conversion of CALB-Catalyzed Transesterification in Neat MeTHF and in CO₂-Expanded MeTHF. The comparison of CALB-catalyzed transesterification of nonbulky and bulky alcohols was studied in CO₂-expanded MeTHF and in neat MeTHF (Table 2). For those simple *pro*-alcohols (2–4a), which do not have a bulky substituent at the α position, the reaction resulted in very high conversions in both neat MeTHF and CO₂-expanded MeTHF. However, if a bulky substituent is present such as anthracene (5a), the reaction can only proceed in CO₂-expanded MeTHF. The phenomenon was further confirmed with the same observation with other sterically hindered bulky *sec*-alcohols 6–7a. The bulkiness of 1-naphthyl as in 6a was also the main cause for the very low reactivity of CALB observed in a hydrolysis reaction.⁴⁵

Unfortunately, CALB failed to mediate *rac*-9-(hydroxyethyl)anthracene 8a in the CO₂-expanded system, suggesting its substrate scopes limitation. The reaction of CALB toward an interesting molecule 9a (1-(7-phenyl-1,7-dicarba-*closo*-dodecaboran-1-yl)ethanol),⁴⁶ bearing an icosahedral boron cluster (*m*-carborane, C₂B₁₀H₁₂) with a bulky spherical surface, was investigated in the two media. The reaction again resulted in very high conversion in CO₂-expanded MeTHF but poor conversion observed in neat MeTHF. To explain the high conversion observed for CALB to transform bulky molecules, plausible assumptions related to three factors are considered: (1) conformational changes of the lipase by formation of carbamates from CO₂ and the free amine groups (such as lysine) on the surface of the lipase,⁴⁷ (2) higher flexibility⁴⁸ and less compactness⁴⁸ when CALB is soaked in CO₂ media, causing the lipase to be more tolerant to accept more bulky substrates, and (3) enhanced transport and physicochemical properties of the expanded MeTHF compared to neat solvent.

Phase Equilibrium. When studying gas-expanded liquids, phase equilibrium knowledge is necessary to understand the physicochemical behavior of the expanded phase. Physical equilibrium data between phases were needed in order to correctly model the expanded phases. However, the vapor–liquid equilibria (VLE) data for CO₂-expanded MeTHF were not yet available. Figure 3 shows VLE results obtained experimentally using the visual method. It is clear that MeTHF can dissolve large amounts of CO₂ and expands

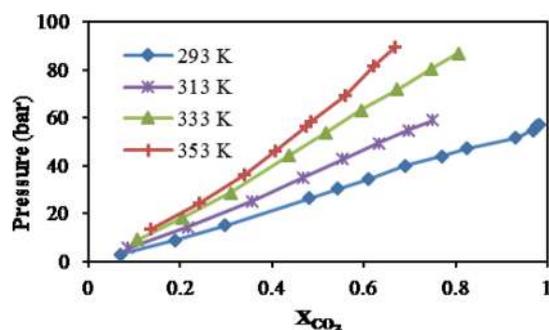


Figure 3. Vapor–liquid equilibria curves for MeTHF/CO₂ mixture at different temperatures. CO₂ molar fraction is defined as the ratio of CO₂ moles over the total moles of MeTHF and CO₂.

volumetrically as a class II liquid according to the classification system proposed by Jessop and Subramaniam.⁹ As a consequence, CO₂-expanded MeTHF undergoes significant changes in almost every physical property, of which polarity presents important changes,⁹ and also prominently relates to enzymatic behavior in organic solvents.³⁵

Molecular Modeling of CO₂-Expanded MeTHF. *Density.* Figure 4 shows the results obtained from MD calculations

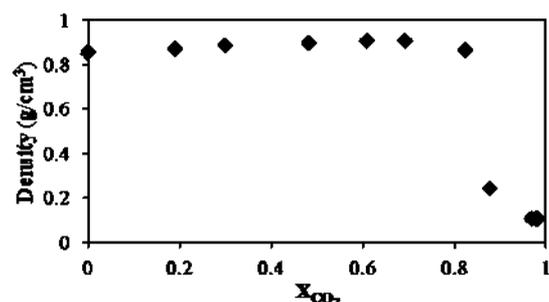


Figure 4. Density as a function of CO₂ molar fraction of CO₂-expanded MeTHF at 293 K.

for the density of the CO₂-expanded MeTHF phase as a function of CO₂ molar fraction at 293 K. The dependence of density on pressure is similar to that of CO₂-expanded systems with other class II liquids such as ethyl acetate or 1,4-dioxane that show a distinctive maximum in the liquid density.⁴⁹ Density shows a great decrease after $X_{\text{CO}_2} > 0.8$.

Viscosity. Calculated viscosities at 293 K are shown in Figure 5 as a function of CO₂ molar fraction. The standard deviation for all systems falls under 5×10^{-10} due to integration over time smoothing. CO₂ in the vapor, liquid, and supercritical phase has

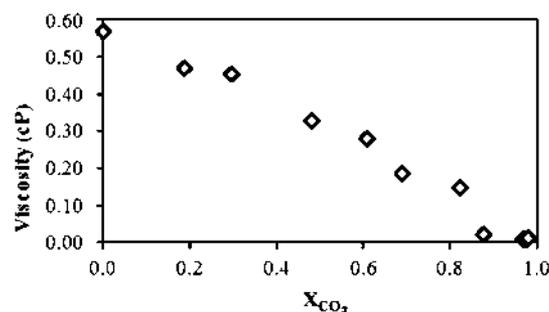


Figure 5. Viscosity as a function of CO₂ molar fraction of CO₂-expanded MeTHF at 293 K.

much lower viscosity than most organic liquids. As more CO₂ dissolves in the liquid state, the viscosity decreases accordingly.⁵⁰ As expected, the viscosity of CO₂-expanded MeTHF decreased gradually with the increase of CO₂ concentration. However, a great decrease can be observed at X_{CO_2} higher than 0.8.

The density and viscosity of the CO₂-expanded phase show that at $X_{\text{CO}_2} > 0.8$ a great decrease in these properties is obtained. These results suggest that the transport properties of the medium are clearly enhanced by CO₂ addition, which will have an indubitable impact on the reactions performed in this medium.

Polarity. Different measures of polarity can be used to compare solvents. For gas-expanded liquids, the Kamlet–Taft parameters (KT)^{51–54} are of great interest as they can be used to differentiate acidity (α , ability to donate a proton in a solvent–solute solvent–solute hydrogen bonding), from dipolarity/polarizability (π^* , ability to stabilize a charge or hydrogen bond), and from basicity (β , ability to accept a proton in a dipole). The dipolarity/polarizability parameter is among the most common polarity measures, which changes significantly as the CO₂ pressure increases, whereas the other solvent properties such as the hydrogen-bond-accepting ability β and especially the hydrogen-bond-donating ability α are less strongly affected by the expansion.^{9,55}

Figure 6 shows the behavior of the corrected π^* parameter against pressure for the CO₂-expanded MeTHF system at

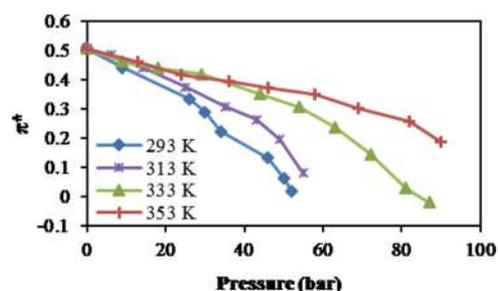


Figure 6. Dependence of π^* on pressure of CO₂-expanded MeTHF at different temperatures.

different pressures and at temperatures from 293 to 353 K. As expected, the π^* value decreases with increasing pressure of carbon dioxide. The decrease of π^* values is more pronounced at low temperatures as a result of the higher concentration of CO₂ dissolved in MeTHF at lower temperatures.

Activity of CALB as a Function of X_{CO_2} and π^* . As mentioned above, the conversion of CALB-catalyzed transesterification of bulky **1a** after 24 h of reaction was largely dependent on the presence of CO₂ in CO₂-expanded biobased liquids. We subsequently studied the dependence of CALB activity on CO₂ mole fraction of CO₂-expanded MeTHF at different temperatures (Figure 7A). The X_{CO_2} in CO₂-expanded MeTHF was controlled by the pressure of CO₂ based on the VLE of the CO₂/MeTHF system (Figure 3). Figure 7A shows that the enzymatic activity increased with the increase of CO₂ concentration in the expanded MeTHF. To correct the difference in activity caused by temperature, relative activities based on the activity at $X_{\text{CO}_2} = 0$ are shown in Figure 7B. Interestingly, the increase of the relative activity against CO₂ mole fraction was similar regardless of the temperatures. This showed that the CALB activity in CO₂-expanded MeTHF can

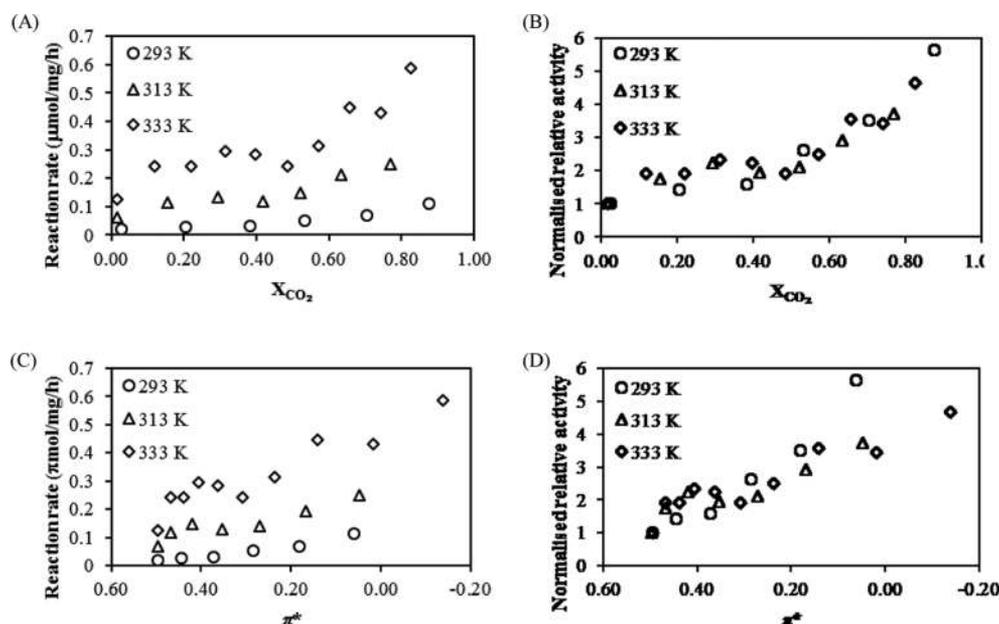


Figure 7. Tuning CALB activity in CO_2 -expanded MeTHF as a function of CO_2 mole fraction X_{CO_2} (A and B) and dipolarity/polarizability π^* (C and D). Reaction conditions: 0.10 mmol of *rac*-1-adamantylethanol **1a**, 0.53 mmol of vinyl acetate, 10 mg of Novozym 435, 1.0 mL of MeTHF, pressures from 1 to 90 bar. Reaction rate (μmol substrate/mg enzyme/h) was calculated at conversions less than 10% (A and C) and normalized to 1 for the reaction at $X_{CO_2} = 0$ for each temperature (B and D).

be modulated by accordingly controlling the mole fraction of CO_2 .

On the other hand, the hydrophobicity of solvents is often reported as a factor affecting lipase activity in organic solvents: that lipases usually exhibit higher activity in higher hydrophobic solvents.^{16,35,41} A recent report attempted to investigate the relationship between reaction rate and different solvent properties including polarity; however, it failed to elucidate any statistically significant correlations with solvent polarity (π^*)⁴² because it employed different solvents. Herein, we replotted CALB activity as a function of π^* parameter in CO_2 -expanded MeTHF by varying the amount of CO_2 instead of employing a series of solvents with different π^* values. Therefore, the structural effect of the solvents, such as size and functional groups,^{56,57} can be reduced. Figure 7C shows that the enzyme activity increased with the decrease of the π^* values of the solvent systems at different temperatures. To correct the difference in activity caused by temperature, relative activities based on the lipase activity at π^* values of neat MeTHF at each temperature were normalized to 1 and are shown in Figure 7D. It shows that the increased activity of CALB was coordinately dependent on the π^* parameter. This is the first evidence that the enzyme activities were closely correlated to physicochemical properties of the solvents, which is controlled by tuning the CO_2 concentration of the solvent systems.

CONCLUSION

We demonstrated that CO_2 -expanded MeTHF and other biobased liquids are feasible solvents for lipase-catalyzed transesterification of bulky substrates. Enhancement of the reaction conversion observed was attributed to important changes in the transport and physicochemical properties of the solvent system. According to our results, the transport properties are enhanced in CO_2 -expanded MeTHF by the decrease of viscosity and density. Dipolarity/polarizability π^*

naturally decreases with X_{CO_2} to a certain degree, which is ideal for the enzyme-catalyzed reaction, which results in higher reaction conversions and enzymatic activities. The decrease in π^* with pressure is more pronounced at low temperatures, which is due to CO_2 solubility in MeTHF. Finally, CALB activity in CO_2 -expanded MeTHF at different temperatures was found to be closely correlated to the dipolarity/polarizability of the solvent system, which can be modulated by tuning the CO_2 mole fraction. This study will contribute to a more efficient usage of biobased solvents for enhanced biocatalysis by utilization of CO_2 .

EXPERIMENTAL AND MOLECULAR MODELING

Typical Procedure for Reaction in CO_2 -Expanded Liquids.

Lipase, 1.0 mL of biobased liquid, alcohol, vinyl acetate, and a magnetic bar were added and sealed in a high-pressure-resistant stainless-steel vessel (10 mL volume) at 293 K. CO_2 gas was sent into the vessel by the CO_2 pump until the desired pressure was achieved. The reaction mixture was magnetically stirred. At the end of the reaction, the vessel was gradually depressurized on ice. An aliquot (100 μL) was filtered through EXTrelut and diluted with diethyl ether before being analyzed by GC or HPLC.

Conversion (c) was calculated as $c = ee_{\text{substrate}} / (ee_{\text{product}} + ee_{\text{substrate}})$ or by the GC molar response factor of acetate/alcohol. The enantiomeric ratio (E) value was calculated as $E = \ln[1 - c(1 + ee_{\text{product}})] / \ln[1 - c(1 - ee_{\text{product}})]$ or $E = \ln[(1 - c)(1 - ee_{\text{substrate}})] / \ln[(1 - c)(1 + ee_{\text{substrate}})]$.⁵⁸

The GC/HPLC profiles for enantiomeric excess measurement and ^1H NMR data of the synthesized *rac*-alcohols and *rac*-acetates as authentic samples for GC/HPLC analysis were included in the Supporting Information. The absolute configurations of lipase-synthesized compounds were determined by comparing the signs of optical rotations with those of the literature.

Phases Equilibrium. Experimental data concerning phase equilibria along the bubble point curve were obtained by the procedure described hereafter. A known volume, usually 10 mL, of MeTHF was loaded inside the cell. Before starting the experiment, the air contained inside the cell was evacuated by reducing the volume to its minimum until no more air bubbles were observed. The remaining

amount of air inside the cell was very small and considered negligible. The cell was then tightly closed, and a known amount of CO₂ was pumped into the cell by using a 260D high-pressure Teledyne Isco syringe pump. Pressure inside the cell was carefully controlled by the syringe pump and the piston of the cell. The mixture thus obtained had a known composition. When the system was equilibrated at the chosen temperature, it was initially biphasic. At that point, the piston was progressively moved in order to decrease the volume and to bring the biphasic system to a monophasic system at a higher pressure. Once the pressure was stabilized it was slowly decreased by opening the piston until a second phase appeared. The system was then successively compressed and decompressed in order to define the narrowest range of pressures for the phase transition. The stabilization had to be reached after each modification of pressure. Temperatures studied were 293, 313, 333, and 353 K, and the pressures studied were from 0 to 100 bar.

Polarity by Solvatochromic Measurements. Experimental determinations of Kamlet–Taft parameters (KT)^{51–54} such as π^* are based in solvatochromism, which is the effect induced by the solvent on the spectral shift of certain colored indicators. This shift reflects the probe's environment (solvent molecules) interaction with the probe.⁵⁵

Nile Red (NR) has been widely used⁶⁰ as a solvatochromic probe due to its large shift in excitation maxima, which goes from around 484 nm in nonpolar solvents to around 591 nm in polar solvents. When the π^* dipolarity/polarizability parameter increases, the absorbance spectra show a bathochromic shift.⁶¹ Inversely, when this parameter decreases, a hypsochromic shift is observed. The relation between this shift and the π^* parameter has been reported in the literature^{62,63} for hydrogen-bonding donor solvents (HBD) and non-hydrogen-bonding solvents (NHD, α parameter = 0); for the case of MeTHF (NHD), it is given by eq 1:⁶³

$$\lambda_{\max} = 19\,993 - 1725 \times \pi^* \quad (1)$$

Normalized absorption spectra of Nile Red in CO₂-expanded MeTHF at different pressures (Supplementary Figure S3) and the effect of the temperature in the absorption wavelength of Nile Red in neat MeTHF (Supplementary Figure S4) were taken into account to correct the obtained π^* values in Figure 6.

Solvatochromic determinations were performed as follows: the view cell was filled with the MeTHF and with NR, flushed with CO₂, and then tightly closed. The temperature was kept constant by the thermostated bath, and the content of the cell was agitated by a magnetic stirrer. Previously, a reference spectrum was obtained for the pure MeTHF. CO₂ was then injected with the ISCO pump until the desired pressure was reached inside the cell. Once the equilibrium was reached, UV–vis spectra of the NR in the expanded phase were acquired.

Molecular Dynamics (MD) Modeling. The density and viscosity of the saturated liquid phase were calculated using molecular dynamics (MD). For these calculations a box containing CO₂ and MeTHF molecules at the desired composition was simulated at fixed pressure and temperature. The required liquid-phase equilibrium composition data was obtained from our own determinations presented in this work.

Molecular dynamics potentials were selected after testing those available in the Materials Processes and Simulations (MAPS) Suite from Scienomics⁶⁴ and in the Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) code from Sandia National Laboratories.⁶⁵ After several tests the “Amber_Cornell_Extended” force field was chosen, which includes the Harris and Yund model for the CO₂ molecule. The geometries of MeTHF molecules were optimized at the DFT/6-31+G** level using the B3LYP exchange–correlation potential. The partial charges were then fitted using the electrostatic potential method. The simulated boxes were set with periodic boundaries in all directions containing a total of 1000 molecules in the isobaric–isothermal ensemble. A typical simulation box is shown in Figure 8. This box size was revealed as being the best compromise between a cell being large enough for minimizing the volume effects and small enough for an efficient computational

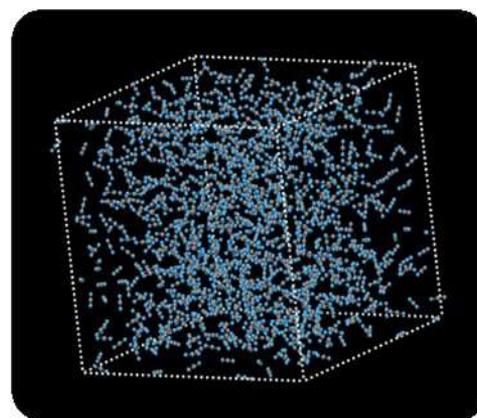


Figure 8. Molecular modeling typical box.

treatment. The simulated boxes were set with periodic boundaries in all directions containing a total of 1000 molecules in the isobaric–isothermal ensemble. The simulations were performed as follows: NPT equilibration and density production runs of 1 200 000 steps. Afterward, NVT equilibration runs for 400 000 steps were followed by NVE viscosity production runs for 1 200 000 steps. All runs were performed with a time step of 1 fs. The L–J and Coulombic cutoff was set to 8 Å with a switching distance of $r = 12$ Å. The simulations were started with randomly assigned velocities, the total momentum of the system was set to zero, and Newton's equations of motion were solved with the standard velocity–Verlet algorithm. Calculations were performed with the EOS supercalculator of CALMIP. Even if experimental data concerning density and viscosity of CO₂-expanded MeTHF cannot be found in the literature, the MD method used in this study has been successfully used to predict these properties in other CO₂-expanded solvents with errors inferior to 5%.²⁶

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03018.

General experimental conditions including experiment apparatus and analysis methods; log P of used neat biobased liquids, hexane, and vinyl acetate; volume expansion of biobased liquids, hexane, and vinyl acetate with CO₂; normalized absorption spectra of Nile Red in CO₂-expanded MeTHF at different pressures; effect of the temperature in the absorption wavelength of Nile Red in neat MeTHF; ¹H NMR data and GC/HPLC profiles of synthesized compounds (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*Y.M.-G.: physicochemical study. E-mail: yaocihuatl.medinagonzalez@ensiacet.fr. Tel.: +33 53 432 3679.

*T.M.: biocatalysis study. E-mail: tmatsuda@bio.titech.ac.jp. Tel.: +81 45 924 5757.

ORCID

Hai N. Hoang: 0000-0003-0376-5597

Author Contributions

§H.N.H. and E.G.-F.: These authors contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank gratefully The Calcul en Midi-Pyrénées (CALMIP) for permission to perform molecular dynamics calculations on the EOS supercomputer and their technical support for this project. This work was granted access to the HPC resources of CALMIP under allocation P1535. Corinne Dufaure is deeply thanked for her help in DFT calculations.

REFERENCES

- (1) Henderson, R. K.; Jimenez-Gonzalez, C.; Constable, D. J. C.; Alston, S. R.; Inglis, G. G. A.; Fisher, G.; Sherwood, J.; Binks, S. P.; Curzons, A. D. *Green Chem.* **2011**, *13*, 854–862.
- (2) Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686–694.
- (3) Sheldon, R. A. *Chemtech* **1994**, *24*, 38–47.
- (4) Tundo, P.; Anastas, P.; Black, D. S.; Breen, J.; Collins, T.; Memoli, S.; Miyamoto, J.; Polyakoff, M.; Tumas, W. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1207–1228.
- (5) DeSimone, J. M. *Science* **2002**, *297*, 799–803.
- (6) Prat, D.; Wells, A.; Hayler, J.; Sneddon, H.; McElroy, C. R.; Abou-Shehadeh, S.; Dunn, P. J. *Green Chem.* **2016**, *18*, 288–296.
- (7) Akien, G. R.; Poliakov, M. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1083–1100.
- (8) Subramaniam, B.; Chaudhari, R. V.; Chaudhari, A. S.; Akien, G. R.; Xie, Z. Z. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *115*, 3–18.
- (9) Jessop, P. G.; Subramaniam, B. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2666–2694.
- (10) Marriott, R.; Jessop, P.; Barnes, M. CO₂-based solvents. In *Carbon Dioxide Utilisation*; Quadrelli, E. A., Armstrong, K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2015; Chapter 6, pp 73–96. DOI: [10.1016/B978-0-444-62746-9.00006-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62746-9.00006-2).
- (11) Han, X.; Poliakov, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1428–1436.
- (12) Nestl, B. M.; Hammer, S. C.; Nebel, B. A.; Hauer, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3070–3095.
- (13) Bornscheuer, U. T.; Huisman, G. W.; Kazlauskas, R. J.; Lutz, S.; Moore, J. C.; Robins, K. *Nature* **2012**, *485*, 185–194.
- (14) Itoh, T.; Hanefeld, U. *Green Chem.* **2017**, *19*, 331–332.
- (15) Sheldon, R. A. Biocatalysis and Green Chemistry. In *Green Biocatalysis*; Patel, R. N., Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2016; Chapter 1, pp 1–15. DOI: [10.1002/9781118828083.ch1](https://doi.org/10.1002/9781118828083.ch1).
- (16) Klibanov, A. M. *Nature* **2001**, *409*, 241–246.
- (17) Cao, C.; Matsuda, T. Biocatalysis in organic solvents, supercritical fluids and ionic liquids. In *Organic Synthesis Using Biocatalysis*; Goswami, A., Stewart, J. D., Eds.; Academic Press, 2016; Chapter 3, pp 67–97. DOI: [10.1016/B978-0-12-411518-7.00003-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411518-7.00003-2).
- (18) Sheldon, R. A. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 12984–12999.
- (19) Matsuda, T. *J. Biosci. Bioeng.* **2013**, *115*, 233–241.
- (20) Hoang, H. N.; Matsuda, T. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 7229–7234.
- (21) Hoang, H. N.; Matsuda, T. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 639–641.
- (22) Hoang, H. N.; Matsuda, T. Biotransformation using liquid and supercritical CO₂. In *Future Directions in Biocatalysis*; 2nd ed.; Matsuda, T., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2017; Chapter 1, pp 3–25. DOI: [10.1016/B978-0-444-63743-7.00001-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63743-7.00001-9).
- (23) Itoh, T. Biotransformation in ionic liquid. In *Future Directions in Biocatalysis*; Matsuda, T., Ed.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; Chapter 1, pp 3–20. DOI: [10.1016/B978-0-444-53059-2/S0001-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53059-2/S0001-7).
- (24) Dai, Y. T.; van Spronsen, J.; Witkamp, G. J.; Verpoorte, R.; Choi, Y. H. *J. Nat. Prod.* **2013**, *76*, 2162–2173.
- (25) Mbous, Y. P.; Hayyan, M.; Hayyan, A.; Wong, W. F.; Hashim, M. A.; Looi, C. Y. *Biotechnol. Adv.* **2017**, *35*, 105–134.
- (26) Medina-Gonzalez, Y.; Jarray, A.; Camy, S.; Condoret, J. S.; Gerbaud, V. *J. Solution Chem.* **2017**, *46*, 259–280.
- (27) Abou-Shehadeh, S.; Clark, J. H.; Paggiola, G.; Sherwood, J. *Chem. Eng. Process.* **2016**, *99*, 88–96.
- (28) Medina-Gonzalez, Y.; Camy, S.; Condoret, J. S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2623–2636.
- (29) Hoang, H. N.; Nagashima, Y.; Mori, S.; Kagechika, H.; Matsuda, T. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2984–2989.
- (30) Pace, V.; Hoyos, P.; Castoldi, L.; Dominguez de Maria, P.; Alcantara, A. R. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1369–1379.
- (31) Clark, J. H.; Farmer, T. J.; Hunt, A. J.; Sherwood, J. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 17101–17159.
- (32) Gu, Y. L.; Jerome, F. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9550–9570.
- (33) Chen, Z. G.; Zhang, D. N.; Cao, L.; Han, Y. B. *Bioresour. Technol.* **2013**, *133*, 82–86.
- (34) Belafriekh, A.; Secundo, F.; Serra, S.; Djeghaba, Z. *Tetrahedron: Asymmetry* **2017**, *28*, 473–478.
- (35) Laane, C.; Boeren, S.; Vos, K.; Veeger, C. *Biotechnol. Bioeng.* **1987**, *30*, 81–87.
- (36) Bohre, A.; Dutta, S.; Saha, B.; Abu-Omar, M. M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1263–1277.
- (37) Omoruyi, U.; Page, S.; Hallett, J.; Miller, P. W. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2037–2047.
- (38) Shukla, K.; Srivastava, V. C. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 32624–32645.
- (39) Schaffner, B.; Schaffner, F.; Verevkin, S. P.; Borner, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4554–4581.
- (40) Martin-Luengo, M. A.; Yates, M.; Rojo, E. S.; Huerta Arribas, D.; Aguilar, D.; Ruiz Hitzky, E. *Appl. Catal., A* **2010**, *387*, 141–146.
- (41) Paggiola, G.; Hunt, A. J.; McElroy, C. R.; Sherwood, J.; Clark, J. H. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2107–2110.
- (42) Lancot, A. G.; Attard, T. M.; Sherwood, J.; McElroy, C. R.; Hunt, A. J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 48753–48756.
- (43) Reaction conditions: 0.10 mmol of *rac*-1-adamantylethanol **1a**, 0.53 mmol of vinyl acetate, 10 mg of Novozym 435, 10 mL of solvent, 60 bar 293 K, 24 h.
- (44) Reaction conditions: 0.10 mmol of *rac*-1-adamantylethanol **1a**, 0.53 mmol of vinyl acetate, 10 mg of pretreated Novozym 435 in CO₂-expanded MeTHF (10% v/v MeTHF, 60 bar CO₂, 7h), 10 mL of MeTHF or 10 mL of CO₂-expanded MeTHF (10% v/v MeTHF, 60 bar), 293 K, 24 h.
- (45) Igawa, Y.; Ise, H.; Ichinoseki, S.; Maeda, F.; Kobayashi, A.; Matsumoto, K. *J. Biomater. Nanobiotechnol.* **2017**, *8*, 50–65.
- (46) Mori, S.; Takagaki, R.; Fujii, S.; Matsumura, M.; Tanatani, A.; Kagechika, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2014**, *25*, 1505–1512.
- (47) Hernaiz, M. J.; Alcantara, A. R.; Garcia, J. I.; Sinisterra, J. V. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 9422–9437.
- (48) Monhemi, H.; Housaindokht, M. R. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *72*, 161–167.
- (49) Kordikowski, A.; Schenk, A. P.; VanNielen, R. M.; Peters, C. J. *J. Supercrit. Fluids* **1995**, *8*, 205–216.
- (50) Scurto, A. M.; Hutchenson, K.; Subramaniam, B. *ACS Symp. Ser.* **2009**, *1006*, 3–37.
- (51) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877–2887.
- (52) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027–6038.
- (53) Taft, R. W.; Kamlet, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886–2894.
- (54) Kamlet, M. J.; Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 377–383.
- (55) Wyatt, V. T.; Bush, D.; Lu, J.; Hallett, J. P.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. *J. Supercrit. Fluids* **2005**, *36*, 16–22.
- (56) Nakamura, K.; Kinoshita, M.; Ohno, A. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8799–8808.
- (57) Ottosson, J.; Fransson, L.; King, J. W.; Hult, K. *Biochim. Biophys. Acta, Protein Struct. Mol. Enzymol.* **2002**, *1594*, 325–334.
- (58) Chen, C. S.; Fujimoto, Y.; Girdaukas, G.; Sih, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7294–7299.
- (59) Gohres, J. L.; Kitchens, C. L.; Hallett, J. P.; Popov, A. V.; Hernandez, R.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4666–4673.
- (60) Deye, J. F.; Berger, T. A.; Anderson, A. G. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 615–622.
- (61) Kurniasih, I. N.; Liang, H.; Mohr, P. C.; Khot, G.; Rabe, J. P.; Mohr, A. *Langmuir* **2015**, *31*, 2639–2648.
- (62) Abbott, A. P.; Hope, E. G.; Mistry, R.; Stuart, A. M. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1530–1535.

(63) Reena, M. Characterisation and applications of CO₂-expanded solvents. Ph.D. Dissertation, University of Leicester, Leicester, U.K., 2008.

(64) *Materials and Process Simulation*; Scienomics; <http://www.sciencomics.com/software/> (accessed June 2017).

(65) *Large Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)*, Sandia National Laboratories, 1995; <http://lammeps.sandia.gov/> (accessed June 2017).

CO₂-Expanded Alkyl Acetates: Physicochemical and Molecular Modeling Study and Applications in Chemical Processes

Emanuel Granero-Fernandez,[†] Devin Machin,[§] Corinne Lacaze-Dufaure,[‡] Séverine Camy,[†] Jean-Stéphane Condoret,[†] Vincent Gerbaud,[†] Paul A. Charpentier,[§] and Yaocihuatl Medina-Gonzalez^{*,†}

[†]Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 4 Allée Emile Monso, CS 84234, 31030 Toulouse, France

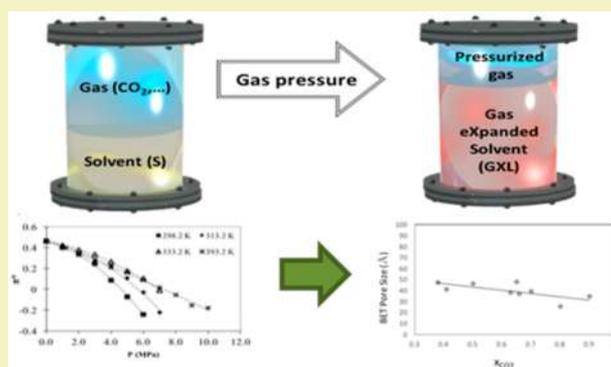
[‡]CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 4 Allée Emile Monso, BP44362, 31030 CEDEX 4 Toulouse, France

[§]Department of Chemical and Biochemical Engineering, Western University, London, Ontario N6A 5B9, Canada

Supporting Information

ABSTRACT: Different physicochemical properties of CO₂-expanded alkyl acetates (methyl, ethyl, propyl, and isoamyl acetates) have been studied by experimental and molecular modeling methods. Changes in the π^* Kamlet–Taft parameter with CO₂ pressure were determined by UV–vis spectroscopy by following the hypsochromic shift of Nile Red. Modeling of the systems by molecular dynamics (MD) and equation of state (EoS) methods to assess physical equilibrium, density, and viscosity were performed in order to fully characterize these media with the aim to control the physicochemical properties of these phases by pressure and temperature. The studied expanded phases were used in the fabrication of TiO₂ microparticles and the morphological properties measured. It is clear from this study that density, viscosity, and polarity of the expanded phase plays a key role in the morphological properties of the particles obtained. On the basis of these results, we propose these green media and CO₂ pressure as a way to control the properties of semiconductor microparticles.

KEYWORDS: Gas-expanded liquids, Alkyl acetates, Green solvents, Biosourced solvents, Solvent properties



INTRODUCTION

Gas-expanded liquids (GXLs) are liquids whose volume is expanded by a pressurized dissolved gas. The dissolution of the gaseous compound and the expansion of the liquid phase lead to changes in the physicochemical and transport properties of the new expanded phase. This expanded phase can contain high concentrations of CO₂ (up to 80%, depending on the solvent), which can lead to an effective reduction of the need for organic solvent, providing better transport properties than organic liquids.^{1,2}

A number of properties of GXLs, including solvation properties, can be tuned by addition of CO₂ to the liquid solvent,³ which then becomes a tool to modify the physicochemical and transport properties of the liquid solvent. Concerning solubility, for example, solutes that are soluble in CO₂-expanded solvents may precipitate when CO₂ is removed. On the contrary, if a solute is highly soluble in a solvent, the addition of CO₂ can induce its precipitation. The cybotactic region in GXLs, which is the volume surrounding a solute molecule, where the local solvent structure plays a key role in solubility and transport phenomena and is strongly influenced by intermolecular forces between the solvent and the solute, characterized by local composition and density, can be used to optimize reactions and

separation. This optimization is possible if the local solvent structure changes with CO₂ concentration are well understood.^{4,5}

Recently, the importance of taking into account solvent effects on the performance of chemical processes has been emphasized.^{4,6–8} As a case study, a model for the integrated design of a GXL for a given reaction and the conceptual design of the associated reactor-separation system has been developed, and the best GXL was chosen on the basis of the overall economic performance of the process. An empirical model correlating the reaction rate constant to solvent solvation properties was used in the calculation of the performance of the chemical process.⁹

Alkyl acetates are solvents widely used in research and in industry and generally considered as green, and nontoxic or biodegradable, particularly ethyl acetate, which is authorized for pharmaceutical and cosmetic applications.¹⁰ In the work presented here, the properties of CO₂-expanded alkyl acetates have been studied by spectroscopic measurements and by MD calculations. In this context, even if different scales can be used to characterize and quantify solvent properties, the Kamlet–Taft

Received: January 29, 2018

Revised: May 4, 2018

Published: May 6, 2018

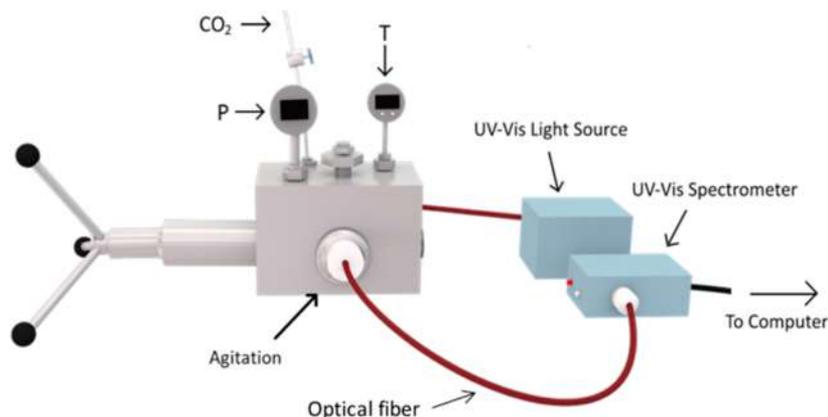


Figure 1. Experimental setup used for solvatochromic determinations; phase equilibria determinations have been performed visually by using the same variable-volume high-pressure cell.

parameters¹¹ have been selected for this work as they have been used in previous studies to effectively describe solvent effects in organic solvents and gas expanded liquids.^{12–14} The π^* Kamlet–Taft parameter of the expanded phase has been determined in this study by UV–vis spectroscopic measurements, and vapor–liquid equilibrium has been determined experimentally and numerically by using the Soave–Redlich–Kwong Equation of State (SRK EoS). Density and viscosity of these GXLs have been studied by MD, which is a technique allowing the accurate prediction of physicochemical properties of an expanded phase if the correct force field is used.^{15–18} In particular, density results obtained by MD have been compared with literature data when available.

In this study, we propose to assess the impact of the control of the physicochemical properties of CO₂-expanded alkyl acetates in the process of preparing TiO₂ microparticles (μ Ps) in these solvents and on the morphology of the obtained microparticles. Indeed, the properties of the solvent used during the μ Ps synthesis is known to strongly influence the kinetics of nucleation, growth, coarsening, and aggregation. Particle properties such as size, optical bandgap, and in general growth kinetics are strongly influenced by solvent properties such as polarity, viscosity, surface tension, and so on.^{19,20} Our study shows that control of the solvency and transport properties allows control on BET pore size and specific surface area of the TiO₂ μ Ps obtained, which is key to tailor optical, electrical, chemical, and magnetic properties of these microparticles for specific applications such as catalysis, formulation, and so forth

MATERIALS AND METHODS

Carbon dioxide (>99% purity) was supplied by Air Liquid. Methyl Acetate (>95%), Ethyl acetate (99.5%), propyl acetate (99%), and isoamyl acetate (>95%) were obtained from Sigma-Aldrich and were used as received.

The phase equilibria and polarity measurements were performed by using the experimental equipment used in our previous studies.²¹ Briefly, a high-pressure variable-volume view cell (9.6–31.3 cm³, Top Industrie, France) equipped with three sapphire windows and a magnetic stirrer (Figure 1) and a 260D high-pressure Teledyne Isco syringe pump (the precision of the injected volume is ± 1 cm³). The temperature of the cell was kept at the desired value by a thermostatic bath and measured by a thermocouple (J type, precision of ± 0.1 K) placed inside of the cell. Pressure was measured by a digital manometer (Keller, LEX 1, precision: 0.01%). For polarity measurements, optical fibers were used to perform the in situ measurements by using a StellarNet Inc. EPP2000 CCD UV–vis spectrophotometer and an Ocean Optics DH-2000 light source.

Experimental Determinations. Phase Equilibrium. Phase equilibrium data is necessary to understand the physicochemical properties of gas-expanded liquids. In this study, vapor–liquid equilibria (VLE) data was needed in order to know the composition of the expanded phases at any temperature and pressure. Some VLE data for systems containing alkyl acetates and CO₂ have been reported in the literature.^{22–32} However, specific data needed for the study presented here had to be determined experimentally and/or calculated by MD techniques or by using an equation of state, such as VLE at temperatures not yet reported, densities, and CO₂ molar fraction in the expanded phase. Bubble curves have been obtained by the following procedure. A known volume, usually 10.0 mL, of alkyl acetate at the evaluated temperature was loaded in the high-pressure cell (Figure 1). Alkyl acetate volumes were measured with a brand new, calibrated, 10 mL micropipette PIPET-MAN from Gilson, whose accuracy is reported as ± 60 μ L. The air contained in the cell was removed by decreasing the volume to its minimum to reduce as possible the presence of other compounds in the cell such as N₂ from air. The air contained inside the cell was then considered as negligible. The cell was then closed, and a known volume of CO₂ was pumped into the cell at known temperature and pressure by using a syringe pump, allowing to know the exact volume of CO₂ injected. Pressure inside the cell was carefully controlled by using the piston of the cell. The total composition inside of the cell was then known. The mixture was initially equilibrated at the desired temperature as a two-phase system. At that point, the system was pressurized with the piston to transform the system from two phases into a single-phase system. The system was then depressurized by opening the piston until a second phase was visible. Compression and decompression operations were repeated to obtain the narrowest range of pressures for the phase transition. Temperatures studied were between 298.2 and 393.2 K, and the relative pressure was varied from 0 to 14.7 MPa.

Solvatochromic Determinations. For GXLs, the Kamlet–Taft parameters (KT)^{11,33–35} present great interest to give an idea of the acidity (α , ability to donate a proton in a solvent–solute hydrogen bond), the basicity (β , ability to accept a proton in a solvent–solute hydrogen bonding), and the dipolarizability (π^* , ability to stabilize a charge or dipole) of the expanded phase. These parameters had been used previously to study solvent effects in other GXLs.^{1,12,36–40}

Experimental determinations of KT parameters are based on solvatochromism, which is the effect induced by the solvent molecules on the wavelength of maximal absorption of certain indicators.⁴¹ Nile Red (NR) has been used before⁴² as a solvatochromic molecule as it presents a large shift in its absorption maxima. When the polarity of the solvent increases, the absorbance spectra show a bathochromic shift.⁴³ Inversely, when polarity decreases, Nile Red presents a hypsochromic shift. The relation between this shift and dipolarizability parameter has been reported in literature^{44,45} for hydrogen bonding donor solvents (HBD) and non-hydrogen bonding solvents (NHD, α parameter = 0); for the case of alkyl acetates (NHB), this parameter can be calculated from eq 1⁴⁴

$$\lambda_{\max} = 19993 - 1725 \cdot \pi^* \quad (1)$$

where λ_{\max} is expressed in the energy unit kiloKaiser (kK), in order to convert the wavelength into wavenumber. The π^* parameter is dimensionless.

Solvatochromic determinations were performed as follows: the selected alkyl acetate was added to the high-pressure cell, and a reference spectrum was obtained. After this, NR was added to an appropriate concentration, so the absorbance peak was clearly visible, and then the cell was flushed with CO₂ and tightly closed. The temperature was maintained by the thermostatic bath, and the content was stirred by a magnetic bar. CO₂ was then injected to the desired pressure. UV–vis spectra of the NR in the GXL phase were recorded. Physical equilibrium was considered to be reached when the pressure were constant for at least 1 h.

Modeling by Soave–Redlich–Kwong Equation of State (EoS). Phase equilibrium and expanded-phase density calculations of CO₂-alkyl acetates binary systems at temperatures ranging from 298.15 to 393.15 K were performed by using the well-known Soave–Redlich–Kwong Equation of State (EoS)⁴⁶ with the modification from Boston and Mathias for compounds above their critical temperature.⁴⁷ Classical van der Waals one-fluid mixing rule (vdW 1f) were used for calculation of a and b parameters of SRK-BM EoS, with standard combining rules, i.e., geometric rule with k_{ij} binary interaction coefficient for a_{ij} parameter and arithmetic mean rule without any coefficient for b_{ij} parameter. Literature data have been fitted with SRK-BM EoS in order to determine binary interaction parameters necessary for each binary system. Calculations have been performed by using Simulis Thermodynamics software (ProSim S.A. France).

Molecular Modeling (MM). Molecular dynamics was used to calculate the density and viscosity of the expanded phase. For these calculations, a box containing a given number of CO₂ and alkyl acetate molecules, at composition fixed by the physical equilibrium, was considered at fixed T and P . The composition of the liquid phase at equilibrium was obtained from literature^{22,24,26–28,30–32} and from our own determinations in this work (section 2.1.1).

MD potentials were selected from those available in the Materials Processes and Simulations (MAPS) Suite from Scienomics⁴⁸ and in the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) code from Sandia National Laboratories.⁴⁹ After several tests, the “Amber Cornell Extended” force field shown in Table S1 was chosen, which includes the Harris and Yund model for the CO₂ molecule. The method used for these calculations were similar to those used in our previous works.⁵⁰

For viscosity calculations, the fluctuation–dissipation theorem explains how transport coefficients associated with irreversible processes can be described using reversible microscopic fluctuations.⁵¹ Green–Kubo^{52,53} relations give the mathematical expression for transport coefficients in terms of integrals of time-correlation functions.

In the standard Green–Kubo method, the dynamic (shear) viscosity of a fluid can be calculated by integrating the autocorrelation function of the stress tensor over time (eq 2):

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau P_{xy}(t) P_{xy}(0) dt \quad (2)$$

where $\langle P_{xy}(t) P_{xy}(0) \rangle$ is the correlation function of the xy component of the stress tensor, V is the volume of the simulation box, k_B is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, and t is the time.

The geometries of all alkyl-acetates molecules were optimized at the DFT/6-31+G** level using the B3LYP functional (Gaussian09⁵⁴). The partial charges were determined fitting the electrostatic potential according to the Merz–Singh–Kollman scheme.^{55,56} The ESP charges obtained are shown in Table S2.

The sum of all atom charges was zero, so there was no global charge in the cell.

The simulated boxes were set with periodic boundaries in all directions containing a total of 1000 molecules in the NPT ensemble. A typical simulation box is shown in Figure S2. This box size was found to be the best compromise between a cell large enough for minimize the volume effects and small enough for an efficient computational

calculation time. The simulations were performed as follows: NPT equilibration and density production runs of 1 200 000 steps. After that, equilibration runs in the canonical ensemble (NVT) were performed for 400 000 steps, followed by microcanonical ensemble (NVE) production runs for viscosity during 1 200 000 steps. All runs were performed with a time step of 1 fs. The L-J and Coulombic cutoff was set to 8 Å with a switching distance of $r = 12$ Å. Long-range interactions were calculated with the PPPM method. The simulations were started with randomly assigned velocities, the total momentum of the system was set to zero, and Newton's equations of motion were solved with the standard Velocity-Verlet algorithm. Calculations were performed by using the EOS supercomputer of CALMIP.

Effect of the Modulation of Solvent Properties in Morphology of TiO₂ Microparticles. To exemplify the impact of physicochemical properties control in CO₂-expanded alkyl acetates by pressure, TiO₂ microparticles (μ Ps) were prepared in CO₂-expanded ethyl and isoamyl acetates. Indeed, kinetics of nucleation, aggregation, coarsening, and growth, are expected to greatly depend on the properties of the solvent used for the synthesis of μ Ps.

TiO₂ μ Ps were synthesized in a high-pressure view-cell. The high-pressure cell contained a CO₂ inlet as well as temperature and pressure controllers. A syringe pump was used to deliver the pressurized CO₂ into the view cell. Titanium butoxide (TBO, 97%, Sigma-Aldrich) was used as precursor. Ethyl acetate (EA, 99.5%, Sigma-Aldrich) and isoamyl acetate (IA, 99.5%) were used together with scCO₂ (>99%) at several conditions of pressure and temperature. Detailed information about the experimental conditions is reported in Table 1. The reaction volumes

Table 1. Reaction Conditions for TiO₂ μ Ps Fabrication in CO₂-Expanded Alkyl Acetates^a

	solvent	T (K)	P (MPa)
(a)	EA	323.2	5.0
(b)	EA	353.2	5.0
(c)	EA	353.2	10.0
(d)	EA	373.2	10.0
(e)	IA	353.2	5.0
(f)	IA	353.2	10.0
(g)	IA	373.2	5.0
(h)	IA	373.2	10.0
(i)	IA	373.2	15.0

^aEA = ethyl acetate, IA = isoamyl acetate.

were limited to 35 mL to accommodate the maximum internal volume capacity of the reactor. All chemicals were used as received.

In a typical reaction run, the reactants were added into the view cell all at once. The mixture was heated to the desired temperature, after which CO₂ was pumped into the cell until the desired pressure was reached. Reactant volumes were approximately 20 mL, and the remaining volume of the reactor was left for CO₂. The reactions were conducted for 3 h under constant stirring.

For all samples, the solvent was evaporated in an oven overnight at 60 °C.

The as-prepared TiO₂ powders were amorphous but readily converted to crystalline anatase by calcination, during 4 h at 400 °C. The obtained materials were characterized by N₂ physisorption using a Micromeritics TriStar II 3020 instrument and by SEM in order to study the morphological characteristics.

RESULTS

Fluid-Phase Equilibria. In order to correctly model the physicochemical properties of expanded phase by MD, physical equilibrium data were needed. Although VLE determinations for CO₂-expanded alkyl acetate systems have been reported in the literature,^{22,24–32,57–59} some of the data needed for our work were not available. Experimental determinations were performed using the visual method described in previous sections for the

Table 2. Calculated k_{ij} from Literature Data^{27,31} and Corresponding AARD on CO₂ Mole Fraction in Liquid Phase

binary system	temperature range	number of points	k_{ij}	%AARD _{xCO₂}
CO ₂ /methyl acetate	[313.2–393.2] K	64	0.1823–0.00065T	3.33
CO ₂ /ethyl acetate	[313.2–393.2] K	74	0.1524–0.00048T	6.14
CO ₂ /propyl acetate	[313.2–393.2] K	66	0.2993–0.00084T	0.03
CO ₂ /isoamyl acetate	[313.2–333.2] K	30	0.1391–0.00049T	1.54

alkyl acetates at temperatures where literature data were not found, i.e., all CO₂-alkyl acetates at 298.2 K and CO₂-isoamyl acetates at 393.2 K. Literature data^{27,31} have been fitted using SRK EoS as described previously, and resulting binary interaction parameters are reported in Table 2. Absolute average relative deviation (eq 3) on CO₂ liquid mole fraction (x_{CO_2}) is also provided.

$$\%AARD_{x_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{x_{\text{CO}_2}^{\text{exp}} - x_{\text{CO}_2}^{\text{calc}}}{x_{\text{CO}_2}^{\text{exp}}} \right| \times 100 \quad (3)$$

Figure 2 shows experimental VLE results for some conditions not available in the existing literature, along with literature data and EoS modeling results. Binary interactions parameters shown in Table 2 for SRK calculations were fitted to literature data as described in the section Experimental Determinations, but not to our own experimental determinations. This can be appreciated in the graphics as the SRK calculations show a better agreement to literature data (fitted) than to experimental values (not fitted). In Figure 2, both experimental and literature values are given for the CO₂-expanded alkyl acetates studied at different temperatures, in order to validate our experimental methodology, and results obtained from EoS are presented as well. The binary interactions parameters were fitted by using one or more temperatures in order to better predict the phase behavior for temperatures where no literature or experimental data is available. A maximal difference between our experimental values and those predicted by SRK is lower than 0.5 MPa. This difference can be appreciated at higher temperatures (Figure 2d).

Solvatochromic Determinations. Normalized absorption spectra of NR in CO₂-expanded ethyl acetate at different pressures and at 313.2 K are shown in Figure S3. This figure shows the typical behavior of NR in neat and CO₂-expanded alkyl acetates. NR absorbance spectra consist of one peak in the visible region. The shape of the peak remains unchanged at all pressures, but it undergoes a hypsochromic shift as the result of the increasing CO₂ mole fraction in the expanded phase.

Nile Red is a solvatochromic molecule whose absorbance undergoes a hypsochromic shift when the polarity of the surrounding medium decreases.^{42,60,61} However, NR also undergoes a shift as a result of temperature effect, and this behavior is called thermochromism. The effect of the temperature in the maximal absorption wavelength of Red Nile at P_{atm} is shown in Figure S3. The thermochromic effect for NR gives a linear relation in the four neat acetates for the range of temperatures studied. Previous studies⁶² on NR thermochromic behavior were performed on other solvents, and in all cases a linear relation was obtained. To avoid misinterpretation of absorption shifts observed during UV–vis determinations, the linear relation was used to correct the obtained values by using eq 1. Corrected Kamlet–Taft π^* parameter values are shown in Table S3 for the four alkyl acetates studied at different pressures for temperatures from 298.2 to 393.2 K; these results are depicted in Figure 3.

π^* parameter of CO₂-expanded alkyl acetates clearly decreases with pressure, as CO₂ concentration in the mixture increases. In Table S4, π^* parameter values for other commonly used solvents

are presented.¹³ As it can be observed, CO₂ pressure allows changes in π^* parameter of the mixture in a wide range of values, going from those of toluene or ethanol to that of linear alkanes such as *n*-pentane.

Molecular Modeling of CO₂-Expanded Acetates. Calculated liquid density and standard deviation values for the four CO₂-expanded alkyl acetates studied at 298.2, 313.2, 333.2, and 393.2 K are shown in Table S5 for absolute pressures from 1 to 12 MPa; these results are depicted in Figure 4, along with some literature data obtained experimentally. At low temperatures, two distinct zones can be observed: low and high pressure zones. First, at low pressure, density slightly increases as the CO₂ solubilizes, and this increase is more evident at low temperatures (see table S5). Then, above a certain pressure, the high CO₂ mole fraction produces a drastic volume increase and as a consequence a decrease in density.

At high temperatures, especially at 393.2 K, the density does not seem to increase significantly or even remains constant in the low-pressure zone. Nevertheless, density still decreases abruptly after reaching a certain point in the high-pressure zone; the point of strong density decrease depends on both alkyl chain length and temperature.

This behavior observed concerning density and expansion can be explained by an increase in free volume observed in GXLS⁴⁰ that has been attributed to the intermolecular spaces of the solvent that can host the CO₂ to some extent ($x_{\text{CO}_2} \approx 0.7$), increasing the density of the mixture; after this point, interstices between solvent molecules cannot receive any more CO₂, and thus the mixture experiences a rapid volume expansion.^{40,63} The amount of CO₂ that the system can accommodate highly depends on temperature, as the gas solubility decreases and the molecular mobility increases.

Values obtained by MD are in a good agreement with experimental literature values for the CO₂-expanded methyl, ethyl and propyl acetate systems at 313.2 K. It can be observed that an increase in the alkyl acetate hydrocarbon chain length, caused a more pronounced increase in density at low concentrations of CO₂, which means that more CO₂ molecules can be accommodated in the interspaces formed by longer molecules than in the case of shorter hydrocarbon chains. Aida and colleagues²⁴ concluded, from an analysis of volume expansion in CO₂ + alkyl acetate systems and data from Peng–Robinson EoS, that the partial molar volume of acetates is higher for longer alkyl chain lengths, meaning that interspaces increase with increasing alkyl chain lengths.

In order to support these results, the packing fraction (f_{OCC}) has been calculated as the relation between the constituent molecules Van der Waal's volume as the sum of atomic radii⁶⁴ and the total volume of the simulated box. The f_{OCC} values are shown in Figure S4.

The observed behavior of calculated f_{OCC} gives an idea about the molecular order under the evaluated conditions. As it can be observed, f_{OCC} decreases monotonically, and after a certain composition, the CO₂ molecules have less free available space around the alkyl acetates molecules and the addition of CO₂

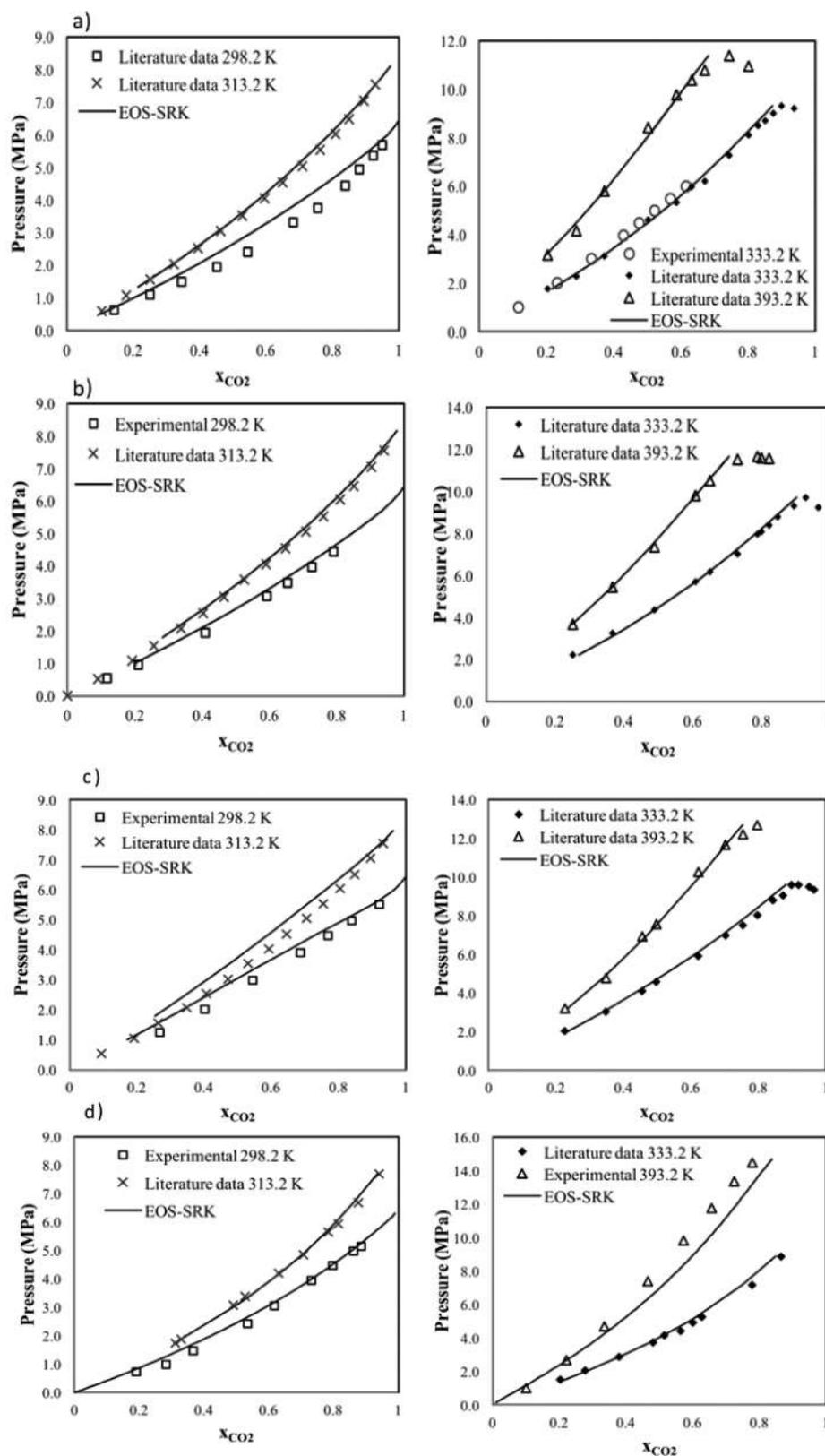


Figure 2. VLE experimental, literature, and EoS calculations curves for (a) methyl acetate; (b) ethyl acetate; (c) propyl acetate; and (d) isoamyl acetate at different temperatures.

causes a more pronounced fall of f_{OCC} . As it has been previously stated,⁶² GXLs are fluids with more free volume than the pure liquids, which contributes to their increased transport properties already observed.⁶³ Higher f_{OCC} are observed in isoamyl acetate

than for the other alkyl acetates at the same x_{CO_2} , which can be explained by the fact that interspaces in branched alkanes are occupied in part by the branched alkyl groups leaving less free volume between molecules.

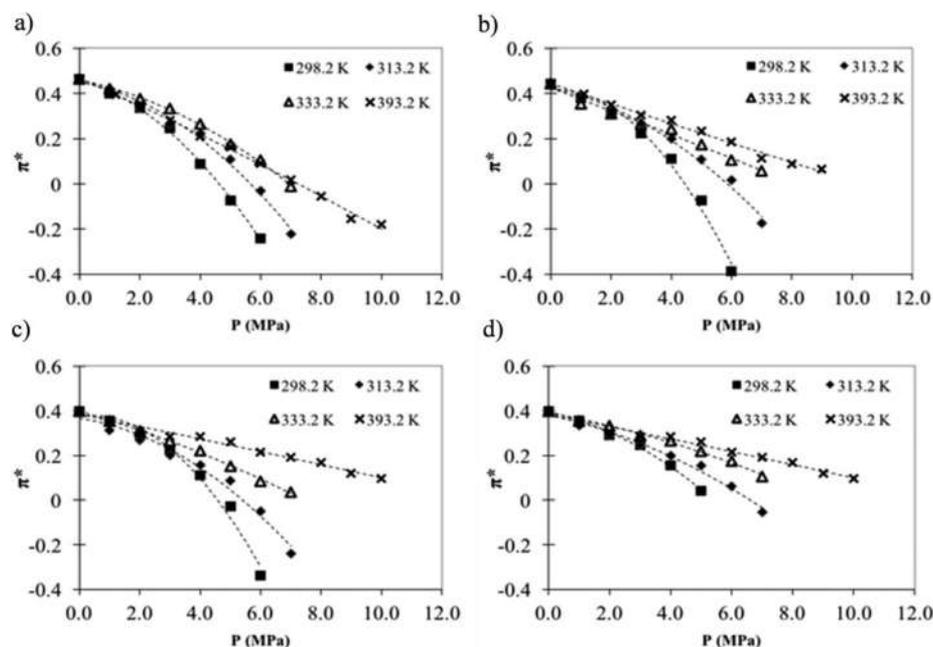


Figure 3. Corrected values of π^* as a function of pressure for (a) methyl, (b) ethyl, (c) propyl, and (d) isoamyl acetates expanded by CO_2 .

Results obtained for viscosity from MD calculations at different pressures and temperatures of 298.2K to 393.2K for the systems studied are presented in Figure 5.

The calculated standard deviation for calculated viscosity for all the systems studied falls under 5×10^{-10} . The calculated viscosities behavior is coherent with values previously reported for CO_2 -expanded systems,⁶⁵ calculated by molecular dynamics. In these systems, the viscosity decreases as a quasi linear function of CO_2 mole fraction. This behavior has been observed before in experimental data of ionic liquids, polymers, and crude oils when expanded by CO_2 . In the case of alkyl acetates, it can be explained by the decrease of electrostatic forces between the solvent molecules because of the interposing CO_2 molecules clustering around carbonyl groups and interfering with the original hydrogen bonding network of the nonexpanded solvent.

In all the cases, we can also see that the viscosity variation when the CO_2 molar fraction is increased is more evident for the lowest temperatures. In other words, the slopes of the curves are more pronounced for low temperatures. This is an interesting behavior as for example the CO_2 -expanded methyl acetate system, at 298.2 K, for a CO_2 molar fraction of 0.8, exhibits approximately 60% decreased viscosity, with only a 10% density decrease, just before the already mentioned abrupt decrease with x_{CO_2} .

Effect of the Modulation of Solvent Properties in Morphology of TiO_2 Microparticles. Porosity of materials is an important parameter when TiO_2 μPs are prepared as it greatly influences performances of the particles in catalysis, adsorption, reactivity, and so on. Additionally, solvent properties such as viscosity, polarity, and density strongly influences particle growth and coarsening mechanisms in materials preparation.

TiO_2 μPs were synthesized in CO_2 expanded ethyl and isoamyl acetates at 323.2, 353.2, or 373.2 K. For these temperatures, the values of π^* were obtained by extrapolating the data for other temperatures shown in the section **Solvatochromic Determinations**. Density and viscosity values were obtained by MD calculations in the same way as described in the section **Solvatochromic Determinations** of Materials and Methods.

Pore diameters and specific surface area obtained from BET analysis of the TiO_2 μPs are presented in Table S6, together with π^* , density, and viscosity of the CO_2 -expanded alkyl acetates used in the synthesis. Figure 6 shows the effect of these parameters on specific surface area, and values are given in Table S6. Even though some dispersion is observed in the results, a clear trend can be observed concerning influence of density, π^* , and viscosity of the medium used for the synthesis. Previous studies have shown the strong influence of solvent properties on the morphological properties of particles. It has been observed, for example, that an increase in polarity of the solvent allows obtaining bigger crystals in SnO_2 nanoparticles (NPs), whereas the solvents of lower polarities induced smaller crystals. The optical band gap of SnO_2 increases with the polarity of the solvent as well.¹⁹ For ZnO NPs, it has been shown that viscosity of the solvent strongly influences the rate constant of the growth kinetics; however, the dielectric constant of the solvent plays an important role as well, by solubilizing ZnO and influencing as well particle growth and coarsening.²⁰ SEM was used to confirm the morphology of the TiO_2 samples formed under biphasic conditions, in the GXL phase, and to compare these observations with the physical properties obtained by BET analysis. Microphotographs (Figure S5) show different morphologies obtained in the TiO_2 microparticles. As observed, a change in solvent parameters strongly influences the morphological properties observed by SEM. The sizes of crystals change with solvent parameters in ethyl and isoamyl acetates; however, antagonist effects can play a role in the growth of the particles, as in the case of viscosity where a decrease can favor growth kinetics, and in solvation properties, where a decrease can favor small particles obtaining as in ZnO particles.

From SEM microphotographs, it can be observed that samples (f), (g), (h), and (i), which are prepared with isoamyl acetate, presented the smallest particles (less than $1 \mu\text{m}$), almost indiscernible at the magnification allowed by the equipment used.

From these results, it can be concluded that solubility and transport properties of the solvent environment have a great impact on the morphological properties of the particles obtained.

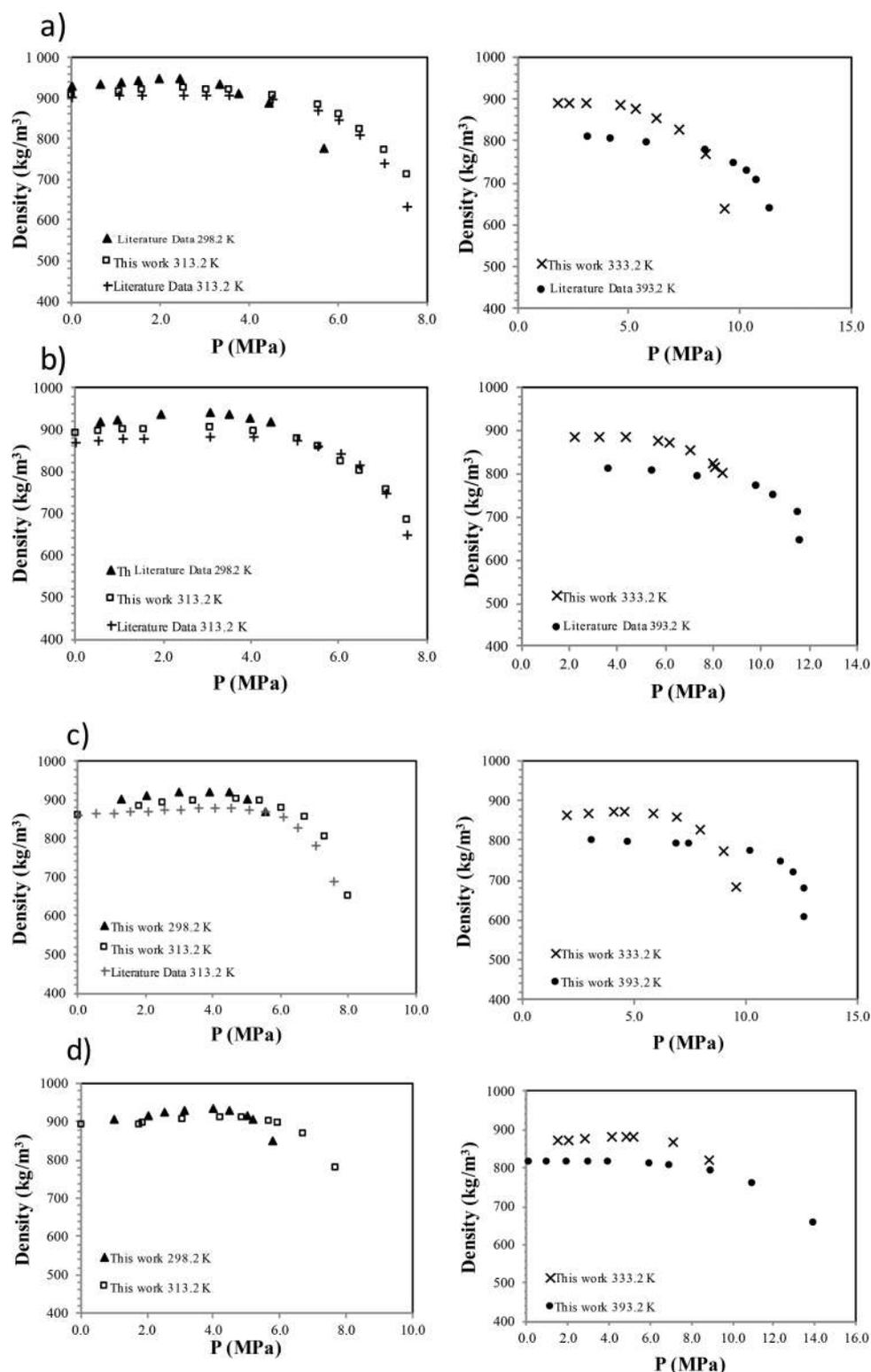


Figure 4. MD calculated density as a function of CO₂ pressure for (a) methyl, (b) ethyl, (c) propyl, and (d) isoamyl acetates expanded by CO₂. Literature data at 313.2 K have been obtained experimentally. Literature data at 298.2 and 313.2 K for methyl and ethyl acetates (in figures a and b) were taken from ref 50 and represent MD results.

Morphological properties can then be modulated to optimize TiO₂-based materials which are essential to adapt optical, electrical, chemical, and magnetic properties of these materials for specific applications. Also, it can be said that GXLs are complex systems, where changes in pressure modifies simultaneously all the properties of the expanded phase, but not necessarily at the

same scale. Discrimination of the effects of each one of these properties on chemical or physical processes happening in GXLs is thus difficult. In the case presented here, it is clear that properties of the expanded phase have an effect on the morphology of the particles generated; however, even if these effects are presented separately, it is probably the combination of the properties

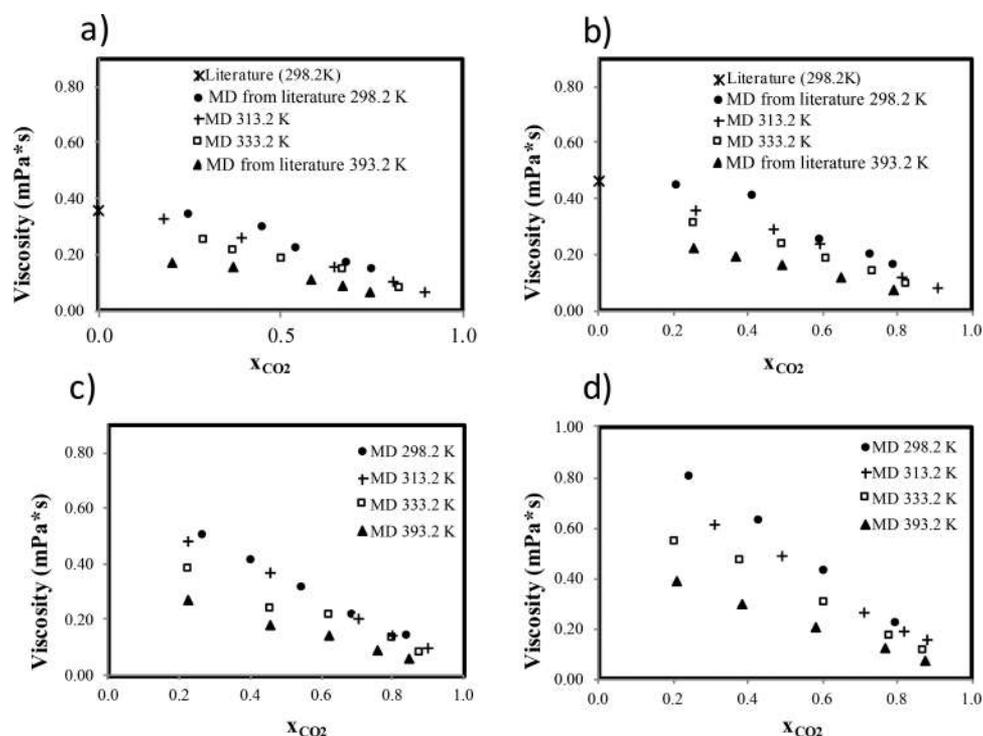


Figure 5. MD calculated viscosity (cP) as a function of CO₂ molar fraction in the expanded phase for (a) methyl, (b) ethyl, (c) propyl, and (d) isoamyl acetates expanded by CO₂. Literature data at 298.2 K has been obtained experimentally. MD results from literature at 298.2 and 313.2 K for methyl and ethyl acetates (in figures a and b) were taken from ref 50.

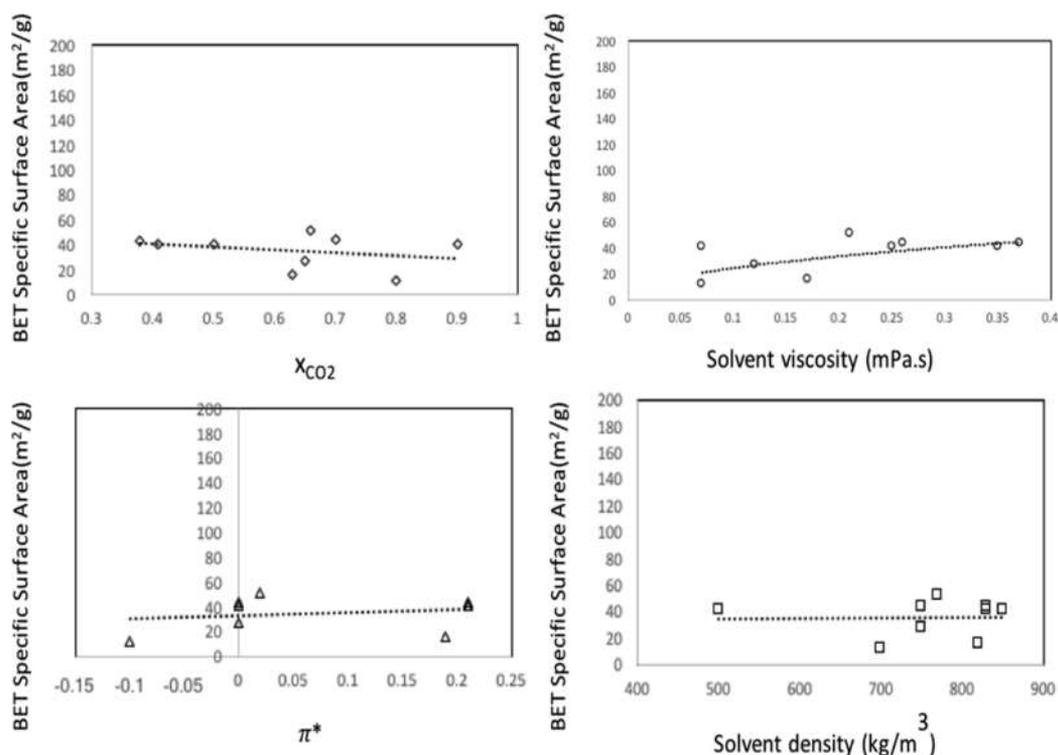


Figure 6. Effect of the modulation of the solvent properties on the morphologic properties of the TiO₂ particles obtained.

of the expanded phase that gives specific morphologic characteristics to the particles.

CONCLUSIONS

An extensive study involving experimental and numerical determinations has been carried out in order to characterize

four alkyl acetates when expanded by CO₂. This study includes the experimental determination of the π^* parameter of the expanded phase together with density and viscosity obtained by MD methods.

The expansion phenomena and the associated changes in transport and solvation properties of the mixture were evaluated

in a range of temperatures from 298.2 to 393.2 K and pressures up to 160 bar.

Polarity was assessed through π^* Kamlet–Taft parameter determination using a solvatochromic method. It was shown that the expanded-phase properties can be widely modulated through CO₂ pressure. This variation is proportionally dependent on the presence of CO₂, which is intimately related to the nature of the solvent, the temperature, and the pressure. Thermochromism, which represents the effect of temperature on solvatochromic measurements, was taken into account and obtained values corrected accordingly.

Numerical determinations using Molecular Modeling were performed to obtain the CO₂-expanded-phase density and good agreement with experimental literature data was obtained at almost all the molar fractions values.

It was observed that modulation of physicochemical properties of the CO₂-expanded alkyl acetates used as solvents greatly influenced the morphological properties of TiO₂ particles. A decrease on BET pore diameter was clearly obtained with higher concentrations of CO₂, which means with pressure. This decrease was undoubtedly induced by changes in physicochemical properties of the solvent by CO₂, even if it is difficult to discriminate at this state the effect of each one of the properties separately, as CO₂ induces changes on all the properties of the expanded phase simultaneously. It is, however, very probable that the combination of the properties of the expanded phase gives specific morphologic characteristics to the particles.

This example shows that GXs can be a great means to achieve the modulation of pore diameter size of TiO₂ nanoparticles, which is essential to control optical, electrical, chemical, and magnetic properties of these nanoparticles for specific applications such as catalysis, formulation, and so on.

As shown in this study, rational control of the properties of GXs may allow great adaptability and optimization of chemical processes. This study represents an effort to help in the rational application of these systems in chemical processes

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acssuschemeng.8b00454](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00454).

Molecular modeling typical box; normalized absorbance spectra of Nile Red in CO₂-expanded ethyl acetate at different pressures; thermochromism on NR absorption wavelength in neat alkyl acetates; packing fraction as a function of CO₂ composition for the alkyl acetates studied; SEM images of TiO₂ anatase synthesized in CO₂-expanded ethyl and isoamyl acetates; Amber Cornell Extended Force field bond and pairwise potentials; Amber Cornell Extended Force field bond and pairwise potentials; fitted atomic center charges for the alkyl acetates molecules studied; corrected Kamlet–Taft π^* values for methyl, ethyl, propyl, and isoamyl acetates; values of π^* for some current organic solvents; density values obtained from Molecular Dynamics for CO₂-expanded systems; and specific surface area and pore diameter obtained from BET for the TiO₂ microparticles synthesized (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: yaocihuatl.medinagonzalez@ensiacet.fr. Tel.: +33 (0)5 3432 3679.

ORCID

Yaocihuatl Medina-Gonzalez: 0000-0003-2859-8158

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to financial support from Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) Discovery and Strategic Programs, from the French Ministry for Higher Education and Research and from the France Canada Research Fund program. Iréa Touche, Fouad Oulebsir and Guillaume Galliero are deeply thanked for their help during LAMMPS utilization as well as the Calcul en Midi-Pyrénées (CALMIP) for the access to the EOS supercomputer under the allocations P1535 and P1526.

■ REFERENCES

- (1) West, K. N.; Hallett, J. P.; Jones, R. S.; Bush, D.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. CO₂-Induced Miscibility of Fluorous and Organic Solvents for Recycling Homogeneous Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (16), 4827–4832.
- (2) Lu, J.; Lazzaroni, M. J.; Hallett, J. P.; Bommaris, A. S.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Tunable Solvents for Homogeneous Catalyst Recycle. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (7), 1586–1590.
- (3) Jessop, P. G.; Subramaniam, B. Gas-expanded liquids. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2666–2694.
- (4) Ford, J. W.; Lu, J.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Solvent Effects on the Kinetics of a Diels–Alder Reaction in Gas-Expanded Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (3), 632–637.
- (5) Soh, L.; Chen, C.-C.; Kwan, T. A.; Zimmerman, J. B. Role of CO₂ in Mass Transfer, Reaction Kinetics, and Interphase Partitioning for the Transesterification of Triolein in an Expanded Methanol System with Heterogeneous Acid Catalyst. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3* (11), 2669–2677.
- (6) Konovalov, A. I.; Breus, I. P.; Sharagin, I. A.; Kiselev, V. D. Solvation Effects in Diels–Alder Reaction of 4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione with Anthracene and Trans,trans-1,4-diphenyl-1,3-butadiene. *Zhurnal Org. Khimii* **1979**, *15* (2), 361–367.
- (7) Burrage, M. E.; Cookson, R. C.; Gupte, S. S.; Stevens, I. D. R. Substituent and solvent effects on the Diels–Alder reactions of triazolinediones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, *0* (12), 1325–1334.
- (8) Thompson, R. L.; Gläser, R.; Bush, D.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Rate Variations of a Hetero-Diels–Alder Reaction in Supercritical Fluid CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38* (11), 4220–4225.
- (9) Sioungkrou, E.; Galindo, A.; Adjiman, C. S. On the optimal design of gas-expanded liquids based on process performance. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *115*, 19–30.
- (10) Moity, L.; Durand, M.; Benazzouz, A.; Pierlot, C.; Molinier, V.; Aubry, J.-M. Panorama of sustainable solvents using the COSMO-RS approach. *Green Chem.* **2012**, *14* (4), 1132.
- (11) Kamlet, M. J.; Taft, R. W. The solvatochromic comparison method. I. The beta-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (2), 377–383.
- (12) Wyatt, V. T.; Bush, D.; Lu, J.; Hallett, J. P.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Determination of solvatochromic solvent parameters for the characterization of gas-expanded liquids. *J. Supercrit. Fluids* **2005**, *36* (1), 16–22.
- (13) Marcus, Y. The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22* (6), 409–416.
- (14) Sigman, M. E.; Lindley, S. M.; Leffler, J. E. Supercritical carbon dioxide: behavior of pi.* and beta. solvatochromic indicators in media of different densities. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (6), 1471–1472.
- (15) Fermi, I. E.; Pasta, P.; Ulam, S.; Tsingou, M. *Studies of the Nonlinear Problems*; Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California: Berkeley, CA, 1955.
- (16) Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Studies in Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31* (2), 459–466.

- (17) Rahman, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (2A), A405–A411.
- (18) Zhong, H.; Lai, S.; Wang, J.; Qiu, W.; Lüdemann, H.-D.; Chen, L. Molecular Dynamics Simulation of Transport and Structural Properties of CO₂ Using Different Molecular Models. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60* (8), 2188–2196.
- (19) Kumar, V.; Singh, K. K.; Kumar, A.; Kumar, M.; Singh, K. K.; Vij, A.; Thakur, A. Effect of solvent on crystallographic, morphological and optical properties of SnO₂ nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* **2017**, *85*, 202–208.
- (20) Hu, Z.; Oskam, G.; Searson, P. C. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 454–460.
- (21) Hoang, H. N.; Granero-Fernandez, E.; Yamada, S.; Mori, S.; Kagechika, H.; Medina-Gonzalez, Y.; Matsuda, T. Modulating Biocatalytic Activity toward Sterically Bulky Substrates in CO₂-Expanded Biobased Liquids by Tuning the Physicochemical Properties. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (11), 11051–11059.
- (22) Kato, M.; Sugiyama, K.; Sato, M.; Kodama, D. Volumetric property for carbon dioxide + methyl acetate system at 313.15K. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *257* (2), 207–211.
- (23) Wagner, Z.; Pavlíček, J. Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl acetate system at high pressure. *Fluid Phase Equilib.* **1994**, *97*, 119–126.
- (24) Aida, T.; Aizawa, T.; Kanakubo, M.; Nanjo, H. Analysis of volume expansion mechanism of CO₂-acetate systems at 40 °C. *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *55* (1), 56–61.
- (25) Cheng, C. H.; Chen, Y. P. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with isopropyl acetate, diethyl carbonate and ethyl butyrate at elevated pressures. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *234* (1–2), 77–83.
- (26) Sima, S.; Ferioiu, V.; Geană, D. New high pressure vapor-liquid equilibrium data and density predictions for carbon dioxide+ethyl acetate system. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *325*, 45–52.
- (27) Kwon, C. H.; Seo, M. Do; Kim, S. W.; Lee, C. S.; Kang, J. W. Vapor - Liquid equilibrium for carbon dioxide + isopropyl, isobutyl, and isoamyl acetates. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (3), 727–730.
- (28) Smith, R. L.; Yamaguchi, T.; Sato, T.; Suzuki, H.; Arai, K. Volumetric behavior of ethyl acetate, ethyl octanoate, ethyl laurate, ethyl linoleate, and fish oil ethyl esters in the presence of supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* **1998**, *13* (1–3), 29–36.
- (29) Falco, N.; Kiran, E. Volumetric properties of ethyl acetate + carbon dioxide binary fluid mixtures at high pressures. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *61*, 9–24.
- (30) Tian, Y. L.; Zhu, H. G.; Xue, Y.; Liu, Z. H.; Yin, L. Vapor-liquid equilibria of the carbon dioxide + ethyl propanoate and carbon dioxide + ethyl acetate systems at pressure from 2.96 to 11.79 MPa and temperature from 313 to 393 K. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49* (6), 1554–1559.
- (31) Byun, H.-S.; Choi, M.-Y.; Lim, J.-S. High-pressure phase behavior and modeling of binary mixtures for alkyl acetate in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *37*, 323–332.
- (32) Ohgaki, K.; Katayama, T. Isothermal vapor-liquid equilibria for systems Ethyl Ether-Carbon Dioxide and Methyl Acetate-Carbon Dioxide at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20* (3), 264–267.
- (33) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W. The solvatochromic comparison method. 6. The π* scale of solvent polarities. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (18), 6027–6038.
- (34) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π*, α, and β, and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. *J. Org. Chem.* **1983**, *48* (17), 2877–2887.
- (35) Taft, R. W.; Kamlet, M. J. The solvatochromic comparison method. 2. The α scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (10), 2886–2894.
- (36) Ford, J. W. *Designing for sustainability with CO₂-tunable solvents*. Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, 2007.
- (37) Ford, J. W.; Janakat, M. E.; Lu, J.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Local polarity in CO₂-expanded acetonitrile: A nucleophilic substitution reaction and solvatochromic probes. *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (9), 3364–3368.
- (38) Li, H.; Arzhantsev, S.; Maroncelli, M. Solvation and solvatochromism in CO₂-expanded liquids. 2. Experiment-simulation comparisons of preferential solvation in three prototypical mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (12), 3208–3221.
- (39) Scurto, A. M.; Hutchenson, K.; Subramaniam, B. Gas-Expanded Liquids: Fundamentals and Applications. *Gas-Expanded Liquids and Near-Critical Media*; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2009; Vol. 1006, pp 1–3. DOI: 10.1021/bk-2009-1006.ch001.
- (40) Medina-Gonzalez, Y.; Jarray, A.; Camy, S.; Condoret, J.-S.; Gerbaud, V. CO₂-Expanded Alkyl Lactates: A Physicochemical and Molecular Modeling Study. *J. Solution Chem.* **2017**, *46* (2), 259–280.
- (41) Gohres, J. L.; Kitchens, C. L.; Hallett, J. P.; Popov, A. V.; Hernandez, R.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. A spectroscopic and computational exploration of the cybotactic region of gas-expanded liquids: methanol and acetone. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (15), 4666–4673.
- (42) Deye, J. F.; Berger, T. A.; Anderson, A. G. Nile Red as a Solvatochromic Dye for Measuring Solvent Strength in Normal Liquids and Mixtures of Normal Liquids with Supercritical and Near Critical Fluids. *Anal. Chem.* **1990**, *62* (6), 615–622.
- (43) Kurniasih, I. N.; Liang, H.; Mohr, P. C.; Khot, G.; Rabe, J. P.; Mohr, A. Nile Red Dye in Aqueous Surfactant and Micellar Solution. *Langmuir* **2015**, *31* (9), 2639–2648.
- (44) Mistry, R. *Characterisation and Applications of CO₂-Expanded Solvents*. Ph.D. Thesis, University of Leicester, 2008.
- (45) Abbott, A. P.; Hope, E. G.; Mistry, R.; Stuart, A. M. Probing the structure of gas expanded liquids using relative permittivity, density and polarity measurements. *Green Chem.* **2009**, *11* (10), 1530–1535.
- (46) Soave, G.; Progetti, S.; Sviluppo, D. Equilibrium constants from a modified Redkh-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27*, 1197–1203.
- (47) Boston, J. F.; Mathias, P. M. Phase equilibria in a third-generation process simulator *Proceedings of the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries*, West Berlin, March 17–21, 1980; pp 823–849.
- (48) Scienomics. *Materials and Process Simulation (MAPS)*, 2017. See the following: <http://www.scienomics.com/software/>.
- (49) Sandia National Laboratories. *Large Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)*, 1995. See the following: <http://lammps.sandia.gov/>.
- (50) Granero-Fernandez, E.; Condoret, J.-S.; Gerbaud, V.; Medina-Gonzalez, Y. Molecular Dynamics Simulations of Gas-Expanded Liquids. In *27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*; Espuña, A., Graells, M., Puigjaner, L., Eds; Elsevier: Amsterdam, 2017; Vol. 40, pp 175–180. DOI: 10.1016/B978-0-444-63965-3.50031-3
- (51) Kubo, R. The fluctuation-dissipation theorem. *Rep. Prog. Phys.* **1966**, *29* (1), 255.
- (52) Green, M. S. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22* (3), 398–413.
- (53) Kubo, R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1957**, *12* (6), 570–586.
- (54) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT. 2016.
- (55) Singh, U. C.; Kollman, P. A. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5* (2), 129–145.
- (56) Besler, B. H.; Merz, K. M.; Kollman, P. A. Atomic charges derived from semiempirical methods. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (4), 431–439.
- (57) Wagner, Z. Vapour-liquid equilibrium at high pressure in the system containing carbon dioxide and propyl acetate. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *110* (1–2), 175–182.

- (58) Schwinghammer, S.; Siebenhofer, M.; Marr, R. Determination and modelling of the high-pressure vapour-liquid equilibrium carbon dioxide-methyl acetate. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38* (1), 1–6.
- (59) Da Silva, M. V.; Barbosa, D.; Ferreira, P. O.; Mendonça, J. High pressure phase equilibrium data for the systems carbon dioxide/ethyl acetate and carbon dioxide/isoamyl acetate at 295.2, 303.2 and 313.2 K. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *175* (1–2), 19–33.
- (60) Sackett, D. L.; Wolff, J. Nile red as a polarity-sensitive fluorescent probe of hydrophobic protein surfaces. *Anal. Biochem.* **1987**, *167* (2), 228–234.
- (61) Ghanadzadeh Gilani, A.; Moghadam, M.; Zakerhamidi, M. S. Solvatochromism of Nile red in anisotropic media. *Dyes Pigm.* **2012**, *92* (3), 1052–1057.
- (62) Golini, C. M.; Williams, B. W.; Foresman, J. B. Further Solvatochromic, Thermochromic, and Theoretical Studies on Nile Red. *J. Fluoresc.* **1998**, *8* (4), 395.
- (63) Li, H.; Maroncelli, M. Solvation and Solvatochromism in CO₂-Expanded Liquids. 1. Simulations of the Solvent Systems CO₂ + Cyclohexane, Acetonitrile, and Methanol. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21189. (b) Cunico, L.; Turner, C. Supercritical fluids and gas expanded liquids. In *The application of green solvents in separation processes*, 1st ed.; Pena-Pereira, F., Tobiszewski, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, DOI: 10.1016/B978-0-12-805297-6.00007-3.
- (64) Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441–451.
- (65) Dysthe, D. K.; Fuchs, A. H.; Rousseau, B. Prediction of fluid mixture transport properties by molecular dynamics. *Int. J. Thermophys.* **1998**, *19*, 437–448.

Chapitre 9 : Conclusions et Perspectives

Comme nous l'avons vu, le concept de Liquide Expandé par un Gaz, les LEGs, n'est pas vraiment récent puisqu'il a été étudié au cours des deux dernières décennies, mais il demeure encore au stade initial de son développement. L'application à l'échelle industrielle est à ce jour très limitée ainsi que les données disponibles dans la littérature. La plupart des travaux sur ce sujet se sont concentrés sur l'étude du phénomène d'expansion de la phase liquide, mais très peu de travaux ont présenté une évaluation quantitative de toutes les propriétés de ces systèmes pour fournir les informations nécessaires à leur utilisation en remplacement des solvants conventionnels.

Considérant cet état de fait, rappelons notre objectif général : *“Générer et caractériser des systèmes solvant alternatifs basés sur des solvants biosourcés expansés par du CO₂”*

Pour pallier ce manque de données quantitatives essentielles pour de futures applications industrielles des solvants biosourcés expansés par du CO₂, trois objectifs spécifiques ont été envisagés : affiner les différentes techniques de caractérisation physique et numérique des systèmes binaires gaz-liquide à haute pression, créer une bibliothèque de données quantitatives de systèmes CO₂+solvants biosourcés essayant de couvrir le maximum de conditions de P, T et x_{CO₂}, et illustrer l'importance de ces solvants en les appliquant à des processus spécifiques.

Ainsi, le présent travail s'est concentré sur la caractérisation quantitative de certains systèmes composés de solvants biosourcés et de CO₂, à différentes pressions et températures. Pour cela, deux approches très différentes ont été utilisées : des expériences physiques grâce à une cellule haute pression de volume variable et des expériences numériques via des simulations en Dynamique Moléculaire (DM), avec également la mise en œuvre d'équations d'état de type SRK, mais uniquement pour certains systèmes à titre de comparaison.

En réponse à l'objectif général, et en suivant la feuille de route initiale, ce travail a présenté les informations que tout chimiste, ingénieur ou chercheur pourra désormais utiliser pour envisager l'utilisation de systèmes expansés en remplacement des solvants conventionnels. Ces données sont ajoutées aux données existantes afin d'augmenter le nombre de solvants candidats dans la "base de données".

Avec ce travail, nous avons essayé non seulement de promouvoir l'utilisation de ces systèmes mais nous avons montré également que des techniques simples mais puissantes peuvent être utilisées pour l'analyse de ces nouveaux solvants. Sans obérer l'existence d'autres techniques de caractérisation peut-être plus précises, nous mettons en évidence qu'un chercheur peut maintenant caractériser assez facilement une famille de solvants avec les techniques utilisées ici, avec une précision suffisante pour évaluer globalement l'intérêt de ces nouveaux systèmes de manière simple, rapide et peu chère.

Ainsi, sans nous lancer dans une analyse approfondie des différentes méthodologies existantes, pouvons-nous néanmoins proposer une série de conclusions à la fois spécifiques

aux systèmes étudiés et à l'adaptabilité de ces méthodes pour l'étude d'autres solvants dans le futur.

Les déterminations effectuées ont été classées en 4 chapitres suivant un ordre logique selon la propriété à déterminer (Chapitres 4 et 7). Chaque propriété peut être traitée individuellement au moment de l'analyse des résultats, mais pour sa détermination, il est recommandé et même nécessaire de les exécuter dans l'ordre présenté ici. Par exemple, pour la détermination de la viscosité, exposée au chapitre 7, les données de pression et de température pour chaque concentration dans l'équilibre liquide-vapeur (Chapitre 4) et la masse volumique à ces conditions (Chapitre 6) sont nécessaires.

9.1 Expériences Physiques

Les « expériences physiques » se sont concentrées sur deux propriétés. D'une part, la solubilité du CO₂ dans le solvant et d'autre part la polarité du milieu expansé, au travers du paramètre π^* de l'échelle de Kamlet-Taft. Pour chacune de ces déterminations, une technique différente a été utilisée. Dans le premier cas, la méthode statique-synthétique a été utilisée pour déterminer les équilibres de phase. Ensuite, pour étudier la polarité, nous avons utilisé une sonde solvatochromique (Rouge de Nil) dont la variation du spectre d'absorption sous l'influence de la température, de la pression et de la concentration en CO₂ peut être liée aux différentes propriétés du milieu expansé.

9.1.1 Solubilité du CO₂ dans les solvants biosourcés.

On sait que la solubilité des gaz dans les liquides diminue avec la température et augmente avec la pression. Lorsque le système est dans des conditions sous-critiques, la concentration du gaz dans le liquide dépendra des deux conditions au même temps. Au-dessus de la température critique (T_c) du système, il n'est plus possible de distinguer les deux phases (une riche en solvant et une riche en CO₂). De ce fait, les systèmes dans lesquels nous pouvons différencier deux phases présenteront un intérêt particulier, car à une température donnée, nous pouvons moduler la concentration de CO₂ dans le liquide, et donc les propriétés du système, uniquement par la pression, en fonction des exigences du procédé. Notons qu'un grand avantage de ces systèmes est la réversibilité des modifications générées.

Les déterminations expérimentales des équilibres de phase sont présentées dans le Chapitre 4 avec les données disponibles dans la littérature et quelques calculs ont été effectués par des EOS. La comparaison des déterminations physiques avec les données de la littérature disponibles a montré une bonne concordance. Les EOS, utilisées pour le calcul des données de solubilité pour les acétates d'alkyle, ont également montré une bonne précision, en particulier lorsque les paramètres d'interaction binaires sont ajustés à partir de données expérimentales.

La classification des LEGs repose précisément sur la capacité du solvant à accueillir du CO₂. Nous avons pu, à partir de nos résultats, observer comment les différents solvants considérés ici, tous dérivés de la biomasse, se comportent différemment. Par exemple, pour le cas des acétates d'alkyle, tous les membres de cette famille étudiés ont montré une forte affinité pour le CO₂ avec un effet très modéré de la longueur de la chaîne. D'autres, tels que les carbonates organiques, ont montré des solubilités très différentes, avec une différence notable entre carbonates linéaires et cycliques. Il s'est d'ailleurs avéré que ces derniers

avaient un comportement comparable à celui de certains liquides ioniques (Figure 4-15) et ont nécessité la mise en œuvre de pressions beaucoup plus élevées pour atteindre des concentrations modérées de CO₂.

Par ailleurs, à de faibles concentrations, le comportement des solvants a montré de manière générale une linéarité remarquable qui permettrait d'utiliser une loi simple de type « loi de Henry », et les valeurs des constantes K_H sont listées dans le Tableau 4-1.

Une conséquence intéressante des fortes différences d'affinité entre certains de ces solvants a été la mise en évidence de l'utilisation du CO₂ pour induire une séparation de phases de certains mélanges initialement totalement miscibles (Figure 4-18), effet déjà identifié et connu sous le nom de gaz anti-solvant (GAS). Dans ce travail nous n'avons fait qu'une brève étude qualitative de ce sujet mais nous pensons que ce phénomène mérite d'être approfondi pour en faire autre chose qu'une curiosité de laboratoire.

9.1.2 Polarité

Bien évidemment, l'application des LEGs dans les procédés industriels dépend essentiellement de ses propriétés de solvation, si l'on veut proposer de nouveaux milieux réactionnels, capable de solubiliser réactifs et/ou catalyseurs. La polarité est une des propriétés qui influence le plus le phénomène de solvation. La variation du paramètre π^* par rapport aux conditions du système (P, T et x_{CO_2}) a été présentée dans le Chapitre 5. La molécule utilisée comme sonde solvatochromique (Rouge de Nil) a quelques caractéristiques qui doivent être prises en compte pour l'analyse. Par exemple, lorsqu'elle est dissoute dans l'un des solvants purs étudiés dans ce travail, la température influe sur son spectre d'absorption produisant un décalage hypsochromique (vers des longueurs d'onde plus courtes). La relation longueur d'onde/température (thermochromisme ou thermosolvatochromisme) a montré une forme assez linéaire. Cependant, cette relation linéaire n'est bien sûr pas la même dans tous les solvants et il faut considérer solvant par solvant cet effet afin de « corriger » les valeurs de longueur d'onde obtenues. Une fois ces mises au point bien intégrées, cette méthode de solvatochromie s'est avérée très efficace pour évaluer la propriété de « polarité » de ces systèmes et son évolution.

L'évolution du paramètre π^* « corrigé » avec la pression a mis en évidence une grande capacité de modulation de la polarité avec la concentration en CO₂. Cette modulation ne répond cependant pas à une relation linéaire entre π^* et x_{CO_2} . En effet, à des températures plutôt basses, on observe un effet progressif de la pression sur la polarité qui diminue légèrement au début puis accélère sa diminution une fois une certaine concentration de CO₂ dépassée (au voisinage de $x_{CO_2} \approx 0,7$). Cette non-linéarité pourrait être le signe d'une solvation préférentielle de la sonde solvatochromique par le solvant. À des températures plus élevées, la modulation de π^* est beaucoup plus linéaire, avec un effet bombé à des concentrations élevées de CO₂.

Il résulte de ces déterminations qu'il est possible de moduler la polarité du LEG entre la polarité du solvant pur et celle du CO₂ pur et de remplacer ainsi un solvant conventionnel par un mélange binaire ayant des propriétés de solvation similaires. Cela représente un atout important pour le développement de procédés de chimie verte.

9.2 Expériences numériques

La méthode utilisée pour les expériences numériques, la dynamique moléculaire (DM), a nécessité un travail initial de mise au point, et de nombreux essais ont été nécessaires avant d'être capable de calculer les propriétés recherchées. Par exemple, le code ouvert utilisé, LAMMPS, n'a pas d'interface graphique officielle et ne peut assigner des paramètres automatiquement (car ils dépendent du potentiel) et ne calcule donc pas toutes les propriétés de façon native. Nous avons dû écrire nos propres scripts, notamment pour le calcul de la viscosité. Notre travail a commencé par l'analyse des différents potentiels disponibles, afin de choisir celui qui représentait le mieux les systèmes expansés par du CO₂. Une fois sélectionné, les meilleures conditions de simulation doivent être analysées, telles que le nombre de molécules, le pas de temps, le seuil de coupure, le type de calcul pour l'interaction à longue distance, etc. Le potentiel généraliste appelé *Amber-Cornell extended* a été sélectionné ici pour réaliser les simulations. Les autres conditions sont détaillées dans la Section 3.2.4 et le Tableau 6-1.

9.2.1 Masse Volumique

Les déterminations de la masse volumique ont montré que la dynamique moléculaire pouvait être utilisée facilement pour le calcul des propriétés des systèmes expansés, même si l'erreur statistique semble augmenter avec la fraction molaire de CO₂, avec une erreur maximum à la proximité du point critique.

En ce qui concerne le phénomène d'expansion, nous avons pu voir qu'il était possible de moduler la masse volumique dans une large proportion en ajoutant du CO₂. Selon le cas, la masse volumique peut augmenter légèrement au début ou rester relativement constante pendant que le liquide accueille les molécules du gaz dans les interstices moléculaires. Une fois dépassée la capacité d'accueil, la masse volumique diminue lorsque la concentration de gaz augmente. D'autres facteurs conditionnent également cette modulation, par exemple, la mobilité des molécules dans la phase liquide est affectée par la température et on observe qu'à plus haute température, la diminution de la masse volumique se produit plus progressivement, mais sans devenir linéaire. Au contraire, à basse température, la diminution de la masse volumique se produit de manière relativement brusque une fois la "limite de saturation" dépassée, qui dépendra de chaque solvant.

À partir de l'analyse de la distribution des atomes dans l'espace, on a pu observer que différentes configurations, appelées clusters, sont générées. Il a été indiqué que l'interposition de molécules de gaz entre celles du solvant diminue les énergies d'interaction intermoléculaires électrostatiques et cela peut être une raison de l'amélioration des propriétés de transport, telle que la viscosité.

Une simple comparaison avec la littérature, des résultats obtenus par des équations d'état et par Dynamique Moléculaire, a montré que la méthode de DM s'avère comme une technique plus intéressante, car elle donne de bons résultats si l'on envisage une approche plutôt prédictive d'évaluation des propriétés. En effet, la méthode par EOS n'est efficace que si l'on a pu identifier de bonnes valeurs des coefficients d'interaction binaire, ce qui nécessite de disposer de données expérimentales dans la gamme de pression et température souhaitées.

9.2.2 Viscosité

A partir des données d'équilibre de phase, des simulations en DM ont permis d'obtenir d'abord les valeurs de masses volumiques nécessaires pour le calcul de la viscosité à volume fixe, une fois le système numérique stabilisé. L'information que l'on peut obtenir de ces simulations est principalement la trajectoire, les vitesses, les positions, etc. des particules. Le but de la mécanique statistique est de fournir une voie pour le calcul des propriétés macroscopiques de la matière à partir de leurs composants microscopiques constitutifs. Par exemple, grâce à la méthode de Green-Kubo, on peut corrélérer les fluctuations des tenseurs des contraintes avec la viscosité dynamique. Les résultats obtenus, avec plus ou moins de fidélité par rapport à la réalité, ont montré une relation quasi-linéaire dans tous les solvants étudiés, en fonction de la fraction molaire du gaz. D'autres théories en dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD en anglais) n'ont pas pu être utilisées ici parce que les systèmes sont dans les conditions correspondant à la courbe à bulle du mélange, et les fluctuations de pression ou de température peuvent alors provoquer un changement de phase que l'on est incapable de modéliser correctement à notre échelle. En l'absence de données de viscosité de la littérature pour nos systèmes expansés, une première validation de la méthode a été réalisée avec des systèmes bien connus, comme les systèmes CO_2 +acétone et CO_2 +decane.

Les résultats de viscosité pour les solvants purs qui se sont avérés être les plus éloignés de la réalité, correspondent aux composés cycliques, ce qui pourrait indiquer une défaillance des lois de potentiel utilisées pour représenter de telles structures.

La diminution quasi-linéaire de la viscosité se produit même à de faibles concentrations de CO_2 . Si l'on associe la diminution de la masse volumique au début à la diminution de la viscosité, on observe que pour un fluide de masse volumique très proche de celle du solvant pur, la viscosité peut diminuer jusqu'à 50%, comme dans le cas des acétates d'alkyle à basse température.

9.3 Applications

Un défi important à relever par ceux qui étudient ce type de solvants consiste à proposer des développements applicables dans l'industrie. À titre d'exemple, le Chapitre 8 présente deux travaux réalisés en collaboration avec le Tokyo Institute of Technology au Japon et la Western University, Ontario, Canada, qui ont clairement montré que des systèmes expansés peuvent permettre d'optimiser les procédés. Dans le premier exemple, une forte amélioration dans des réactions de transestérification de substrats volumineux catalysés par des lipases est rapportée en utilisant comme milieu réactionnel le système 2-méthyltétrahydrofurane expansé par du CO_2 . D'ailleurs, l'activité enzymatique de la CALB (*Candida antarctica* sur résine acrylique), a été fortement corrélée à la polarité (π^*) du milieu expansé. Dans le deuxième exemple, les propriétés de nanoparticules de titane, obtenues dans des systèmes CO_2 -acétate d'éthyle et CO_2 +acétate d'isoamyle, ont été améliorées. Ces particules sont utilisées dans la fabrication des cellules solaires à pigment photosensible et leurs nouvelles propriétés permettent une augmentation de leur efficacité photovoltaïque.

9.4 Perspectives

Il reste bien sûr beaucoup d'études à réaliser avant de voir ces systèmes largement diffusés dans la conception de nouveaux procédés ou le « revamping » de procédés existants. Nous pensons néanmoins que l'ingénierie des solvants est une bonne stratégie pour optimiser les procédés pour une chimie durable. Les LEGs, et plus précisément les solvants biosourcés expansés par du CO₂, deviendront des acteurs majeurs de cette évolution si les recherches au niveau des leurs propriétés, des méthodes de déterminations et des applications sont approfondies et fournissent les données nécessaires à l'ingénieur. Les méthodes doivent encore être améliorées et le nombre de solvants à caractériser doit être accru pour "peupler le diagramme" comme l'a suggéré Jessop[8]. Nous avons pu voir dans ce travail que des outils de simulation, tels que la dynamique moléculaire, ont un potentiel énorme pour cet objectif et, avec le développement des puissances de calcul, on peut prédire que le manque de précision encore présent aujourd'hui sera sans nul doute surmonté et l'utilisation de ces méthodes plus répandue. Cela permettra de limiter les expérimentations, certes toujours nécessaires, et de fournir toute l'information nécessaire à la maîtrise de ces systèmes et de leur remarquable propriété de « solvant modulable » qui en font toute l'originalité et l'intérêt pour leur application dans les procédés de l'industrie chimique.

Références

- [1] P. G. Jessop and B. Subramaniam, "Gas-expanded liquids," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2666–2694, 2007.
- [2] K. W. Hutchenson, A. M. Scurto, B. Subramaniam, M. . American Chemical Society. Meeting (234th: 2007: Boston, and American Chemical Society. Division of Industrial and Engineering Chemistry., *Gas-expanded liquids and near-critical media: green chemistry and engineering*. American Chemical Society, 2009.
- [3] A. P. Abbott, E. G. Hope, R. Mistry, and A. M. Stuart, "Probing the structure of gas expanded liquids using relative permittivity, density and polarity measurements," *Green Chem.*, vol. 11, no. 10, pp. 1530–1535, 2009.
- [4] H. Li and M. Maroncelli, "Solvation and solvatochromism in CO₂-expanded liquids. 1. Simulations of the solvent systems CO₂ + cyclohexane, acetonitrile, and methanol," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 42, pp. 21189–21197, 2006.
- [5] G. R. Akien and M. Poliakoff, "A critical look at reactions in class I and II gas-expanded liquids using CO₂ and other gases," *Green Chem.*, vol. 11, no. 8, p. 1083, 2009.
- [6] Y. Medina-Gonzalez, A. Jarray, S. Camy, J. S. Condoret, and V. Gerbaud, "CO₂-Expanded Alkyl Lactates: A Physicochemical and Molecular Modeling Study," *J. Solution Chem.*, vol. 46, no. 2, pp. 259–280, Feb. 2017.
- [7] T. Aida, T. Aizawa, M. Kanakubo, and H. Nanjo, "Analysis of volume expansion mechanism of CO₂-acetate systems at 40 °C," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 55, no. 1, pp. 56–61, 2010.
- [8] P. G. Jessop, "Searching for green solvents," *Green Chem.*, vol. 13, no. 6, p. 1391, 2011.
- [9] Sandia National Laboratories, "Large Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)." 1995.
- [10] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, and R. W. Taft, "The Solvatochromic Comparison Method. 6. The π^* Scale of Solvent Polarities," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 18, pp. 6027–6038, Aug. 1977.
- [11] E. Linak and S. N. Bizzari, "Global Solvents - Opportunities for Greener Solvents," 2013.
- [12] J. N. Brönsted, "Zur Theorie der Säure-Basen-Funktion," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A&B Ser.)*, vol. 61, no. 8, pp. 2049–2063, Sep. 1928.
- [13] A. I. Popov, *The Chemistry of Nonaqueous Solvents III*. Elsevier Science, 1970.
- [14] I. M. Kolthoff, "Acid-Base Equilibria in Dipolar Aprotic Solvents," *Anal. Chem.*, vol. 46, no. 13, pp. 1992–2003, Nov. 1974.
- [15] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

- [16] M. J. Kamlet and R. W. Taft, "The Solvatochromic Comparison Method. I. The β -Scale Of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, no. 2, pp. 377–383, Jan. 1976.
- [17] R. W. Taft and M. J. Kamlet, "The solvatochromic comparison method. 2. The α -scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, no. 10, pp. 2886–2894, May 1976.
- [18] M. H. Abraham, "Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 22, no. 2, p. 73, Jan. 1993.
- [19] A. R. Katritzky, D. C. Fara, H. Yang, K. Tämm, T. Tamm, and M. Karelson, "Quantitative Measures of Solvent Polarity," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 175–198, 2004.
- [20] R. W. Taft, J. L. M. Abboud, M. J. Kamlet, and M. H. Abraham, "Linear solvation energy relations," *J. Solution Chem.*, vol. 14, no. 3, pp. 153–186, Mar. 1985.
- [21] J. S. Murray, P. Politzer, and G. R. Famini, "Theoretical alternatives to linear solvation energy relationships," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 454, no. 2–3, pp. 299–306, Nov. 1998.
- [22] T. Brinck, S. Murray, and P. Politzer, "Octanol/Water Partition Coefficients Expressed in Terms of Solute Molecular Surface Areas and Electrostatic Potentials," *J. Org. Chem.*, vol. 58, pp. 7070–7073, 1993.
- [23] A. H. Lowrey, C. J. Cramer, J. J. Urban, and G. R. Famini, "Quantum chemical descriptors for linear solvation energy relationships," *Comput. Chem.*, vol. 19, no. 3, pp. 209–215, Sep. 1995.
- [24] A. R. Katritzky, D. C. Fara, M. Kuanar, E. Hur, and M. Karelson, "The classification of solvents by combining classical QSPR methodology with principal component analysis," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 45, pp. 10323–10341, 2005.
- [25] M. Durand, V. Molinier, W. Kunz, and J.-M. Aubry, "Classification of organic solvents revisited by using the COSMO-RS APPROACH," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 18, pp. 5155–5164, Apr. 2011.
- [26] M. Chastrette, M. Rajzmann, M. Chanon, and K. F. Purcell, "Approach to a general classification of solvents using a multivariate statistical treatment of quantitative solvent parameters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 1, pp. 1–11, Jan. 1985.
- [27] M. Poliakov and P. Licence, "Sustainable technology: green chemistry," *Nature*, vol. 450, no. 7171, pp. 810–812, Dec. 2007.
- [28] Y. Gu and F. Jérôme, "Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 24, pp. 9550–70, Nov. 2013.
- [29] C. Capello, U. Fischer, and K. Hungerbühler, "What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents," *Green Chem.*, vol. 9, pp. 927–934, 2007.
- [30] H. A. van Kalker, A. L. Blom, F. P. J. T. Rutjes, and M. A. J. Huijbregts, "On the usefulness of life cycle assessment in early chemical methodology development:

- the case of organophosphorus-catalyzed Appel and Wittig reactions,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 5, p. 1255, 2013.
- [31] P. T. Anastas and J. C. Warner, “Green Chemistry: Theory and Practice,” *Green Chem. Theory Pract. Oxford Univ. Press. New York*, p. 30, 1998.
- [32] T. Welton, “Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 8, pp. 2071–2084, 1999.
- [33] F. van Rantwijk and R. A. Sheldon, “Biocatalysis in ionic liquids,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2757–2785, 2007.
- [34] V. I. Prâvulescu and C. Hardacre, “Catalysis in Ionic Liquids,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2615–65, 2007.
- [35] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, “Applications of ionic liquids in the chemical industry,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 123–150, Dec. 2008.
- [36] M. Freemantle, “BASF’s smart ionic liquid,” *Chem. Eng. News*, vol. 81, no. 13, p. 9, 2003.
- [37] H. Olivier-Bourbigou, F. Favre, A. Forestière, and F. Hugues, “Ionic Liquids and Catalysis: the IFP Biphasic Difasol Process,” in *Handbook of Green Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, pp. 101–126.
- [38] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, “Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 21, pp. 11060–11082, Nov. 2014.
- [39] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, “Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures,” *Chem. Commun.*, vol. 0, no. 1, pp. 70–71, Dec. 2003.
- [40] S. Chandrasekhar, C. Narsihmulu, S. Shameem Sultana, and N. Ramakrishna Reddy, “Poly(ethylene glycol) (PEG) as a Reusable Solvent Medium for Organic Synthesis. Application in the Heck Reaction,” *Org. Lett.*, vol. 4, no. 25, pp. 4399–4401, 2002.
- [41] N. F. Leininger, R. Clontz, J. L. Gainer, and D. J. Kirwan, “Polyethylene glycol-water and polypropylene glycol-water solutions as benign reaction solvents,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 190, no. 4, pp. 431–444, Apr. 2003.
- [42] D. J. Heldebrant, H. N. Witt, S. M. Walsh, T. Ellis, J. Rauscher, and P. G. Jessop, “Liquid polymers as solvents for catalytic reductions,” *Green Chem.*, vol. 8, no. 9, p. 807, 2006.
- [43] J. Chen, S. K. Spear, J. G. Huddleston, and R. D. Rogers, “Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media,” *Green Chem.*, vol. 7, no. 2, p. 64, Feb. 2005.
- [44] N. Priyadarshani, J. Suriboot, and D. E. Bergbreiter, “Recycling Pd colloidal catalysts using polymeric phosphine ligands and polyethylene as a solvent,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 5, p. 1361, Apr. 2013.
- [45] European Committee for Standardisation, “Bio-based solvents - Requirements and test methods,” 2015. [Online]. Available: https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:40174,874780&cs=1D5791A76BC10451069475465E86569C9. [Accessed: 28-Mar-2018].

- [46] J. Sherwood, J. Clark, T. Farmer, L. Herrero-Davila, and L. Moity, "Recirculation: A New Concept to Drive Innovation in Sustainable Product Design for Bio-Based Products," *Molecules*, vol. 22, no. 1, p. 48, Dec. 2016.
- [47] S. Jin, F. Byrne, C. R. McElroy, J. Sherwood, J. H. Clark, and A. J. Hunt, "Challenges in the development of bio-based solvents: a case study on methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl carbonate as an alternative aprotic solvent," *Faraday Discuss.*, vol. 202, pp. 157–173, 2017.
- [48] J. Sherwood *et al.*, "Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 68, pp. 9650–9652, 2014.
- [49] J. Zhang, G. B. White, M. D. Ryan, A. J. Hunt, and M. J. Katz, "Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) As a Green Alternative to N,N-Dimethylformamide (DMF) in MOF Synthesis," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 12, pp. 7186–7192, Dec. 2016.
- [50] J. H. Clark, T. J. Farmer, L. Herrero-Davila, and J. Sherwood, "Circular economy design considerations for research and process development in the chemical sciences," *Green Chem.*, vol. 18, no. 14, pp. 3914–3934, Jul. 2016.
- [51] V. G. Zuin, "Circularity in green chemical products, processes and services: Innovative routes based on integrated eco-design and solution systems," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 2, pp. 40–44, 2016.
- [52] A. Clifford and T. Clifford, *Fundamentals of supercritical fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [53] E. Kiran, P. G. Debenedetti, and C. J. Peters, *Supercritical fluids: fundamentals and applications*, vol. 366. Springer Science & Business Media, 2012.
- [54] P. G. Jessop and W. Leitner, "Supercritical Fluids as Media for Chemical Reactions," in *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007, pp. 1–36.
- [55] Y. Medina-Gonzalez, T. Tassaing, S. Camy, and J. S. Condoret, "Phase equilibrium of the CO₂/glycerol system: Experimental data by in situ FT-IR spectroscopy and thermodynamic modeling," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 73, pp. 97–107, Jan. 2013.
- [56] G. Brunner, "Applications of Supercritical Fluids," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 321–342, Jun. 2010.
- [57] P. T. Anastas and M. M. Kirchhoff, "Origins, current status, and future challenges of green chemistry," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 686–694, 2002.
- [58] R. Hofer, Ed., *Sustainable Solutions for Modern Economies*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009.
- [59] C. A. Eckert, C. L. Liotta, D. Bush, J. S. Brown, and J. P. Hallett, "Sustainable reactions in tunable solvents," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 47, pp. 18108–18118, 2004.
- [60] A. Kordikowski, A. P. Schenk, R. M. Van Nielen, and C. J. Peters, "Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 8, no. 3, pp. 205–216, 1995.

-
- [61] S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, and J. F. Brennecke, "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 52, pp. 20355–20365, 2004.
- [62] A. M. Scurto, K. Hutchenson, and B. Subramaniam, "Gas-Expanded Liquids: Fundamentals and Applications," in *Gas-Expanded Liquids and Near-Critical Media*, vol. 1006, American Chemical Society, 2009, pp. 1–3.
- [63] J. H. Yoon, H. S. Lee, and H. Lee, "High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + methanol, carbon dioxide + ethanol, and carbon dioxide + methanol + ethanol," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, no. 1, pp. 53–55, 1993.
- [64] E. Brunner, "Fluid mixtures at high pressures I. Phase separation and critical phenomena of 10 binary mixtures of (a gas + methanol)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 17, no. 7, pp. 671–679, Jul. 1985.
- [65] G. S. Gurdial, N. R. Foster, S. L. J. Yun, and K. D. Tilly, "Phase Behavior of Supercritical Fluid—Entrainer Systems," in *Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications*, 1992, pp. 34–45.
- [66] J. T. Reaves, A. T. Griffith, and C. B. Roberts, "Critical Properties of Dilute Carbon Dioxide + Entrainer and Ethane + Entrainer Mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 43, no. 4, pp. 683–686, 1998.
- [67] J. W. Ziegler, J. G. Dorsey, J. G. Dorsey, T. L. Chester, and D. P. Innis, "Estimation of Liquid-Vapor Critical Loci for CO₂-Solvent Mixtures Using a Peak-Shape Method," *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 2, pp. 456–461, Jan. 1995.
- [68] P. R. Sassi, P. Mourier, M. H. Caude, and R. H. Rosset, "Measurement of Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide and Correlation with the Equation of Wilke and Chang," *Anal. Chem.*, vol. 59, no. 8, pp. 1164–1170, Apr. 1987.
- [69] N. B. Maxey, "Transport and Phase Transfer Catalysis in Gas-Expanded Liquids," Georgia Institute of Technology, 2006.
- [70] Y. W. Kho, D. C. Conrad, and B. L. Knutson, "Phase equilibria and thermophysical properties of carbon dioxide-expanded fluorinated solvents," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 206, no. 1–2, pp. 179–193, Apr. 2003.
- [71] J. J. C. Hsu, N. Nagarajan, and R. L. Robinson, "Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 1. Carbon dioxide + n-butane," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 30, no. 4, pp. 485–491, Oct. 1985.
- [72] M. Kanakubo, T. Umecky, T. Aizawa, and Y. Ikushima, "Development of high-pressure electric conductivity cell and its application: Pressure effect of carbon dioxide on electric conductivity of ionic liquid," *Electrochemistry*, vol. 72, no. 10, pp. 703–705, 2004.
- [73] K. L. Toews, R. M. Shroll, C. M. Wai, and N. G. Smart, "pH-Defining Equilibrium Between Water and Supercritical CO₂. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates," *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 22, pp. 4040–4043, Nov. 1995.
- [74] K. N. West *et al.*, "In Situ Formation of Alkylcarbonic Acids with CO₂," *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, no. 16, pp. 3947–3948, 2001.
-

- [75] V. Roškar, R. A. Dombro, G. A. Prentice, C. R. Westgate, and M. A. McHugh, "Comparison of the dielectric behavior of mixtures of methanol with carbon dioxide and ethane in the mixture-critical and liquid regions," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 77, no. C, pp. 241–259, Sep. 1992.
- [76] J. C. Schleicher, "Kinetics and Solvent Effects in the Synthesis of Ionic Liquids," University of Kansas, 2007.
- [77] M. E. Sigman, S. M. Lindley, and J. E. Leffler, "Supercritical Carbon Dioxide: Behavior of π^* and β Solvatochromic Indicators in Media of Different Densities," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 6, pp. 1471–1472, Mar. 1985.
- [78] Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, and K. Arai, "Solvent Polarity Parameters of Supercritical Carbon Dioxide as Measured by Infrared Spectroscopy," *The Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 64, no. 7. The Chemical Society of Japan, pp. 2224–2229, 07-Jul-1991.
- [79] V. T. Wyatt, D. Bush, J. Lu, J. P. Hallett, C. L. Liotta, and C. A. Eckert, "Determination of solvatochromic solvent parameters for the characterization of gas-expanded liquids," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 36, no. 1, pp. 16–22, 2005.
- [80] M. L. O'Neill, P. Kruus, and R. C. Burk, "Solvatochromic parameters and solubilities in supercritical-fluid systems," *Can. J. Chem.*, vol. 71, no. 11, pp. 1834–1840, Nov. 1993.
- [81] S. G. Kazarian, N. Sakellarios, and C. M. Gordon, "High-pressure CO₂-induced reduction of the melting temperature of ionic liquids," *Chem. Commun.*, no. 12, pp. 1314–1315, 2002.
- [82] H. Hammam and B. Sivik, "Phase behavior of some pure lipids in supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 6, no. 4, pp. 223–227, Dec. 1993.
- [83] Y. Kishimoto and R. Ishii, "Differential scanning calorimetry of isotactic polypropene at high CO₂ pressures," *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 9, pp. 3483–3485, Apr. 2000.
- [84] C. L. Shukla, J. P. Hallett, A. V. Popov, R. Hernandez, C. L. Liotta, and C. A. Eckert, "Molecular dynamics simulation of the cybotactic region in gas-expanded methanol-carbon dioxide and acetone-carbon dioxide mixtures," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 47, pp. 24101–24111, 2006.
- [85] J. L. Gohres *et al.*, "A spectroscopic and computational exploration of the cybotactic region of gas-expanded liquids: methanol and acetone," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 15, pp. 4666–4673, 2008.
- [86] Y. Houndonougbo, K. Kuczera, B. Subramaniam, and B. B. Laird, "Prediction of phase equilibria and transport properties in carbon-dioxide expanded solvents by molecular simulation," in *Molecular Simulation*, 2007, vol. 33, no. 9–10, pp. 861–869.
- [87] Y. Houndonougbo, B. B. Laird, and K. Kuczera, "Transport properties of CO₂-expanded acetonitrile from molecular dynamics simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 7, p. 074507, Feb. 2007.
- [88] B. B. Laird, Y. A. Houndonougbo, and K. Kuczera, "Phase Equilibrium, Structure, and Transport Properties of Carbon-Dioxide Expanded Liquids: A Molecular Simulation Study," in *Gas-Expanded Liquids and Near-Critical Media*, 2009, pp. 41–65.

-
- [89] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition* -. CRC Press, 2014.
- [90] M. P. Allen and D. J. Tildesley, “Computer Simulation of Liquids,” *Oxford Univ. Press*, vol. 45, p. 408, 1989.
- [91] A. R. Leach, “Molecular modelling: principles and applications,” p. 744, 2001.
- [92] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. 2002.
- [93] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Phase transition for a hard sphere system,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, no. 5. American Institute of Physics, pp. 1208–1209, 13-Nov-1957.
- [94] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Studies in Molecular Dynamics. I. General Method,” *J. Chem. Phys.*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, Aug. 1959.
- [95] A. Rahman, “Correlation in the Motion of Atoms in Liquid Argon,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 2A, pp. 405–411, Oct. 1964.
- [96] F. H. Stillinger and A. Rahman, “Improved simulation of liquid water by molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 60, no. 4, pp. 1545–1557, Feb. 1974.
- [97] J. A. McCammon, B. R. Gelin, and M. Karplus, “Dynamics of folded proteins,” *Nature*, vol. 267, no. 5612, pp. 585–590, Jun. 1977.
- [98] N. D. Spencer and J. H. Moore, *Encyclopedia of chemical physics and physical chemistry: Applications*, vol. 3. Taylor & Francis, 2001.
- [99] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus, “CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations,” *J. Comput. Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 187–217, 1983.
- [100] B. Averill and P. Eldredge, *Chemistry: principles, patterns, and applications*. The Saylor Foundation, 2011.
- [101] G. Brunner, *Gas Extraction*, vol. 4. Heidelberg: Steinkopff, 1994.
- [102] C. Crampon, G. Charbit, and E. Neau, “High-pressure apparatus for phase equilibria studies: Solubility of fatty acid esters in supercritical CO₂,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 16, no. 1, pp. 11–20, 1999.
- [103] T. Aida, T. Aizawa, M. Kanakubo, and H. Nanjo, “Dependence of volume expansion on alkyl chain length and the existence of branched methyl group of CO₂-expanded ketone systems at 40 °C,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 55, no. 1, pp. 71–76, 2010.
- [104] C. Reichardt, “Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators,” *Chem. Rev.*, vol. 94, no. 8, pp. 2319–2358, 1994.
- [105] M. D. Romero, L. Calvo, C. Alba, A. Daneshfar, and H. S. Ghaziaskar, “Enzymatic synthesis of isoamyl acetate with immobilized *Candida antarctica* lipase in n-hexane,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 42–48, Jun. 2005.
- [106] Z. Wagner, “Vapour-liquid equilibrium at high pressure in the system containing carbon dioxide and propyl acetate,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 110, no. 1–2, pp. 175–182, 1995.
-

- [107] H.-S. Byun, M.-Y. Choi, and J.-S. Lim, "High-pressure phase behavior and modeling of binary mixtures for alkyl acetate in supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 37, pp. 323–332, 2006.
- [108] K. Ohgaki and T. Katayama, "Isothermal vapor-liquid equilibriums for systems Ethyl Ether-Carbon Dioxide and Methyl Acetate-Carbon Dioxide at High Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 20, no. 3, pp. 264–267, 1975.
- [109] S. Schwinghammer, M. Siebenhofer, and R. Marr, "Determination and modelling of the high-pressure vapour-liquid equilibrium carbon dioxide-methyl acetate," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 38, no. 1, pp. 1–6, 2006.
- [110] M. V. Da Silva, D. Barbosa, P. O. Ferreira, and J. Mendonça, "High pressure phase equilibrium data for the systems carbon dioxide/ethyl acetate and carbon dioxide/isoamyl acetate at 295.2, 303.2 and 313.2 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 175, no. 1–2, pp. 19–33, 2000.
- [111] Y. L. Tian, H. G. Zhu, Y. Xue, Z. H. Liu, and L. Yin, "Vapor-liquid equilibria of the carbon dioxide + ethyl propanoate and carbon dioxide + ethyl acetate systems at pressure from 2.96 MPa to 11.79 MPa and temperature from 313 K to 393 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, no. 6, pp. 1554–1559, 2004.
- [112] C. H. Kwon, M. Do Seo, S. W. Kim, C. S. Lee, and J. W. Kang, "Vapor - Liquid equilibrium for carbon dioxide + isopropyl, isobutyl, and isoamyl acetates," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 3, pp. 727–730, 2007.
- [113] Z. Wagner and J. Pavlíček, "Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl acetate system at high pressure," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 97, no. Supplement C, pp. 119–126, 1994.
- [114] C. H. Cheng and Y. P. Chen, "Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with isopropyl acetate, diethyl carbonate and ethyl butyrate at elevated pressures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 234, no. 1–2, pp. 77–83, 2005.
- [115] N. Falco and E. Kiran, "Volumetric properties of ethyl acetate + carbon dioxide binary fluid mixtures at high pressures," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 61, pp. 9–24, 2012.
- [116] R. L. Smith, T. Yamaguchi, T. Sato, H. Suzuki, and K. Arai, "Volumetric behavior of ethyl acetate, ethyl octanoate, ethyl laurate, ethyl linoleate, and fish oil ethyl esters in the presence of supercritical CO₂," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, no. 1–3, pp. 29–36, 1998.
- [117] M. Kato, K. Sugiyama, M. Sato, and D. Kodama, "Volumetric property for carbon dioxide + methyl acetate system at 313.15K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 257, no. 2, pp. 207–211, 2007.
- [118] S. Sima, V. Feriui, and D. Geană, "New high pressure vapor-liquid equilibrium data and density predictions for carbon dioxide+ethyl acetate system," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 325, pp. 45–52, 2012.
- [119] M. J. Kamlet, R. M. Doherty, G. D. Velth, R. W. Taft, and M. H. Abraham, "Solubility Properties in Polymers and Biological Media. 7. An Analysis of Toxicant Properties That Influence Inhibition of Bioluminescence in *Photobacterium phosphoreum* (The Microtox Test)," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 7, pp. 690–695, 1986.

- [120] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, and R. W. Taft, "Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, π , α , and β , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation," *J. Org. Chem.*, vol. 48, no. 17, pp. 2877–2887, Aug. 1983.
- [121] Y. Marcus, "The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 22, no. 6, pp. 409–416, Jan. 1993.
- [122] "2013 Atomic Weights." [Online]. Available: <http://www.sbcs.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/>. [Accessed: 08-May-2018].
- [123] "Search | CAMEO Chemicals | NOAA." [Online]. Available: <https://cameochemicals.noaa.gov/search/simple>. [Accessed: 08-May-2018].
- [124] J. G. Speight, *Lange's Handbook Of Chemistry*. McGraw-Hill, 2005.
- [125] "Fiches internationales de sécurité chimique." [Online]. Available: http://training.itcilo.it/actrav_cdrom2/fr/osh/ic/nfrn0940.html. [Accessed: 08-May-2018].
- [126] P. G. Jessop, D. Jessop, D. Fu, and L. Phan, "Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry," *Green Chem.*, vol. 14, p. 1245, 2012.
- [127] "Alfa Aesar - Isoamyl Acetate." [Online]. Available: <https://www.alfa.com/fr/catalog/B21618/>. [Accessed: 08-May-2018].
- [128] Y.-W. Sheu and C.-H. Tu, "Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Isoamyl Acetate, Ethyl Caproate, Ethyl Benzoate, Isoamyl Butyrate, Ethyl Phenylacetate, and Ethyl Caprylate with Ethanol at T) (288.15, 298.15, 308.15, and 318.15) K," *496 J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, pp. 496–503, 2006.
- [129] A.-A. G. Shaikh and S. Sivaram, "Organic Carbonates," *Chem. Rev.*, vol. 96, no. 3, pp. 951–976, 1996.
- [130] H.-J. Buysch, "Carbonic Esters," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [131] C. Choomwattana, A. Chaianong, W. Kiatkittipong, P. Kongpanna, and S. Assabumrungrat, "Evaluation of Dimethyl Carbonate and Ethylene Glycol Production from Biomass," *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 37, pp. 1295–1300, Jan. 2015.
- [132] C. Choomwattana, A. Chaianong, W. Kiatkittipong, P. Kongpanna, A. T. Quitain, and S. Assabumrungrat, "Process integration of dimethyl carbonate and ethylene glycol production from biomass and heat exchanger network design," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 107, pp. 80–93, Sep. 2016.
- [133] B. Schaffner, F. Schaffner, S. P. Verevkin, and A. Börner, "Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 8, pp. 4554–4581, Aug. 2010.
- [134] K. H. Kim and E. Y. Lee, "Environmentally-benign dimethyl carbonate-mediated production of chemicals and biofuels from renewable bio-oil," *Energies*, vol. 10, no. 11, p. 1790, Nov. 2017.
- [135] C. Samorì *et al.*, "Dimethyl carbonate and switchable anionic surfactants: two effective tools for the extraction of polyhydroxyalkanoates from microbial biomass,"

- Green Chem.*, vol. 17, no. 2, pp. 1047–1056, Feb. 2015.
- [136] J. Im, M. Kim, J. Lee, and H. Kim, “Vapor-liquid equilibria of binary carbon dioxide + alkyl carbonate mixture systems,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, no. 2, pp. 243–245, 2004.
- [137] X. Gui, Z. Tang, and W. Fei, “CO₂ capture with physical solvent dimethyl carbonate at high pressures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 9, pp. 3736–3741, 2010.
- [138] S. Camy, J. S. Pic, E. Badens, and J. S. Condoret, “Fluid phase equilibria of the reacting mixture in the dimethyl carbonate synthesis from supercritical CO₂,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 25, no. 1, pp. 19–32, 2003.
- [139] Z. Tang *et al.*, “Performance evaluation of a novel CO₂ absorbent: Dimethyl carbonate,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 44, pp. 140–151, Jan. 2016.
- [140] N. Ai, J. Chen, and W. Fei, “Solubility of Carbon Dioxide in Four Mixed Solvents,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 2, pp. 492–496, 2005.
- [141] L. Hongling, Z. Rongjiao, X. Wei, L. Yanfen, S. Yongju, and T. Yiling, “Vapor-liquid equilibrium data of the carbon dioxide + ethyl butyrate and carbon dioxide + propylene carbonate systems at pressures from (1.00 to 13.00) MPa and temperatures from (313.0 to 373.0) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 4, pp. 1148–1157, 2011.
- [142] L. L. Williams, E. M. Mas, and J. B. Rubin, “Vapor - Liquid Equilibrium in the Carbon Dioxide - Propylene Carbonate System at High Pressures,” pp. 282–285, 2002.
- [143] “DEC - GESTIS Substance database - IFA.” [Online]. Available: [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/510182.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/510182.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). [Accessed: 15-May-2018].
- [144] A. Rodríguez, J. Canosa, A. Domínguez, and J. Tojo, “Viscosities of Dimethyl Carbonate or Diethyl Carbonate with Alkanes at Four Temperatures. New UNIFAC-VISCO Parameters.”
- [145] D. R. Lide and G. W. A. Milne, *Handbook of data on common organic compounds*. CRC Press, 1995.
- [146] M. S. Ding, K. Xu, S. Zhang, and T. R. Jow, “Liquid/Solid Phase Diagrams of Binary Carbonates for Lithium Batteries Part II,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 4, p. A299, May 2001.
- [147] “Anisole Market Size, Share, Analysis | Industry Report, 2022.” [Online]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/anisole-market>. [Accessed: 08-May-2018].
- [148] E. Takahara, S. Ohta, and M. Hirobe, “Effect of oxygen concentration on the metabolic pathway of anisole in rat liver microsomes,” *Biochem. Pharmacol.*, vol. 35, no. 3, pp. 541–4, Feb. 1986.
- [149] M. Poirier, F. Chen, C. Bernard, Y. S. Wong, and G. G. Wu, “An anion-induced regio- and chemoselective acylation and its application to the synthesis of an anticancer agent,” *Org. Lett.*, vol. 3, no. 23, pp. 3795–8, Nov. 2001.
- [150] W. L. Mock, Y. Liu, and D. J. Stanford, “Arazoformyl Peptide Surrogates as Spectrophotometric Kinetic Assay Substrates for Carboxypeptidase A,” *Anal. Biochem.*, vol. 239, no. 2, pp. 218–222, Aug. 1996.

-
- [151] S. Samitsu, T. Shimomura, S. S. Heike, T. Hashizume, and K. Ito, “Effective production of poly(3-alkylthiophene) nanofibers by means of whisker method using anisole solvent: Structural, optical, and electrical properties,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 21, pp. 8000–8010, Nov. 2008.
- [152] T. J. Kauppila, R. Kostiainen, and A. P. Bruins, “Anisole, a new dopant for atmospheric pressure photoionization mass spectrometry of low proton affinity, low ionization energy compounds,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 18, no. 7, pp. 808–815, Apr. 2004.
- [153] D. Walther and G. Maurer, “High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO₂ + Benzonitrile, CO₂ + Benzyl Alcohol, CO₂ + 2-tert-Butylphenol, CO₂ + Methoxybenzene, and CO₂ + 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene at Temperatures between 313 ,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, no. 2, pp. 247–249, 1993.
- [154] C. H. Kim, A. B. Clark, P. Vimalchand, and M. D. Donohue, “High-pressure binary phase equilibria of aromatic hydrocarbons with carbon dioxide and ethane,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 34, no. 4, pp. 391–395, 1989.
- [155] S. Do Park, C. H. Kim, and C. S. Choi, “High-pressure binary vapor-liquid equilibrium measurements of carbon dioxide with aromatic hydrocarbons,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 36, no. 1, pp. 80–84, 1991.
- [156] Luis M. González, and Julio L. Bueno, and I. Medina*, “Determination of Binary Diffusion Coefficients of Anisole, 2,4-Dimethylphenol, and Nitrobenzene in Supercritical Carbon Dioxide,” 2001.
- [157] A. K. Gupta, T. A. Akhtar, A. Widmer, E. Pichersky, and F. P. Schiestl, “Identification of white campion (*Silene latifolia*) guaiacol O-methyltransferase involved in the biosynthesis of veratrole, a key volatile for pollinator attraction,” *BMC Plant Biol.*, vol. 12, p. 158, Aug. 2012.
- [158] M. J. Lee, C. F. Kou, J. W. Cheng, and H. mu Lin, “Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with 1,2-dimethoxybenzene, 2-methoxyphenol, or p-cresol at elevated pressures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 162, no. 1–2, pp. 211–224, 1999.
- [159] M. A. Pande and S. D. Samant, “Acylation of aromatic ethers using different carboxylic acid anhydrides as acylating agents in the presence of nontoxic, noncorrosive resin amberlyst 15 as a solid acid catalyst,” *Synth. Commun.*, vol. 41, no. 5, pp. 754–761, Feb. 2011.
- [160] F. Effenberger and G. Epple, “Katalytische Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten,” *Angew. Chemie*, vol. 84, no. 7, pp. 295–296, Apr. 1972.
- [161] “Anisole: International Chemical Safety Card.” [Online]. Available: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn1014.html>. [Accessed: 15-May-2018].
- [162] W.-L. Weng, “Viscosities and Densities for Binary Mixtures of Anisole with 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, and 1-Octanol.”
- [163] “1,2-Dimethoxybenzene, Food and Flavor Ingredient, Flavis No. 4.062 | Sigma-Aldrich.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w379905?lang=fr®ion=FR>. [Accessed: 15-May-2018].
-

- [164] F. Liguori, C. Moreno-Marrodan, and P. Barbaro, “Environmentally friendly synthesis of γ -valerolactone by direct catalytic conversion of renewable sources,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 3, pp. 1882–1894, Mar. 2015.
- [165] E. Ismalaj *et al.*, “ γ -valerolactone as a renewable dipolar aprotic solvent deriving from biomass degradation for the Hiyama reaction,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 10, pp. 2461–2464, Oct. 2014.
- [166] D. Fegyverneki, L. Orha, G. Láng, and I. T. Horváth, “Gamma-valerolactone-based solvents,” *Tetrahedron*, vol. 66, no. 5, pp. 1078–1081, Jan. 2010.
- [167] K. Yan, Y. Yang, J. Chai, and Y. Lu, “Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 292–304, Dec. 2015.
- [168] D. Deng, G. Han, Y. Jiang, and N. Ai, “Solubilities of carbon dioxide in five biobased solvents,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 1, pp. 104–111, 2015.
- [169] Y. Hou, W. Wu, and M. Poliakoff, “Phase behavior, densities, and isothermal compressibility of CO₂ + γ -Valerolactone systems in various phase regions,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 1, pp. 118–126, 2009.
- [170] “gamma-Valerolactone | γ -Valerolactone | V403 | Sigma-Aldrich.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/v403?lang=fr®ion=FR>. [Accessed: 15-May-2018].
- [171] “ γ -valerolactone 108-29-2 MSDS, Safety Technical Specifications _ MSDS.” [Online]. Available: http://www.molbase.com/en/msds_108-29-2-moldata-1463112.html. [Accessed: 15-May-2018].
- [172] “2-Methyl Tetrahydrofuran - Novasol.” [Online]. Available: <http://www.novasolchemicals.com/products/2-methyl-tetrahydrofuran/>. [Accessed: 12-May-2018].
- [173] A. Farrán *et al.*, “Green Solvents in Carbohydrate Chemistry: From Raw Materials to Fine Chemicals,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6811–6853, Jul. 2015.
- [174] M. Bohnet, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [175] V. Pace, P. Hoyos, L. Castoldi, P. Domínguez De María, and A. R. Alcántara, “2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): A biomass-derived solvent with broad application in organic chemistry,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 8, pp. 1369–1379, Aug. 2012.
- [176] D. F. Aycock, “Solvent applications of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic and biphasic reactions,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 11, no. 1, pp. 156–159, 2007.
- [177] S. Monticelli *et al.*, “Recent advancements on the use of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic chemistry,” *Monatshefte für Chemie*, vol. 148, no. 1, pp. 37–48, 2017.
- [178] “Dortmund Data Bank - DDBST GmbH.” [Online]. Available: <http://www.ddbst.com/ddb.html>. [Accessed: 14-May-2018].
- [179] “2-MeTHF - GESTIS Substance database - IFA.” [Online]. Available: [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/510639.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/510639.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). [Accessed: 15-May-2018].

-
- [180] A.-G. Sicaire *et al.*, “Alternative bio-based solvents for extraction of fat and oils: solubility prediction, global yield, extraction kinetics, chemical composition and cost of manufacturing,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, no. 4, pp. 8430–53, Apr. 2015.
- [181] Scienomics, “Materials and Process Simulation (MAPS).” 2017.
- [182] P. E. M. Lopes, O. Guvench, and A. D. MacKerell, “Current status of protein force fields for molecular dynamics simulations,” in *Molecular Modeling of Proteins: Second Edition*, vol. 1215, NIH Public Access, 2014, pp. 47–71.
- [183] J. P. Ewen, C. Gattinoni, F. M. Thakkar, N. Morgan, H. A. Spikes, and D. Dini, “A Comparison of Classical Force-Fields for Molecular Dynamics Simulations of Lubricants,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 8, p. 651, Aug. 2016.
- [184] M. J. Frisch *et al.*, “Gaussian 09.” 2016.
- [185] U. C. Singh and P. A. Kollman, “An approach to computing electrostatic charges for molecules,” *J. Comput. Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 129–145, Apr. 1984.
- [186] B. H. Besler, K. M. Merz, and P. A. Kollman, “Atomic charges derived from semiempirical methods,” *J. Comput. Chem.*, vol. 11, no. 4, pp. 431–439, May 1990.
- [187] J. G. Harris and K. H. Yung, “Carbon Dioxide’s Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 31, pp. 12021–12024, Aug. 1995.
- [188] R. Kubo, “The fluctuation-dissipation theorem,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 29, no. 1, p. 255, 1966.
- [189] M. S. Green, “Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 3, pp. 398–413, Mar. 1954.
- [190] R. Kubo, “Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 12, no. 6, pp. 570–586, Jun. 1957.
- [191] G. Soave, “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1197–1203, Jun. 1972.
- [192] J. F. Boston and P. M. Mathias, “Phase equilibria in a third-generation process simulator,” in *Proceedings of the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, West Berlin*, 1980, pp. 823–849.
- [193] M. D. Koretsky, *Engineering and chemical thermodynamics*, 2nd ed. 2012.
- [194] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education, 1998.
- [195] E. Hendriks *et al.*, “Industrial requirements for thermodynamics and transport properties,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 22, pp. 11131–11141, Nov. 2010.
- [196] R. E. Gibbs and H. C. Van Ness, “Vapor—Liquid Equilibria from Total-Pressure Measurements. A New Apparatus,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 11, no. 3, pp. 410–413, Aug. 1972.
- [197] P. J. Maher and B. D. Smith, “A new total pressure vapor-liquid equilibrium

- apparatus. The ethanol + aniline system at 313.15, 350.81, and 386.67 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 24, no. 1, pp. 16–22, Jan. 1979.
- [198] B. Kolbe and J. Gmehling, “Thermodynamic properties of ethanol + water. I. Vapour-liquid equilibria measurements from 90 to 150°C by the static method,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 23, no. 2–3, pp. 213–226, Jan. 1985.
- [199] J. R. Rarey and J. Gmehling, “Computer-operated differential static apparatus for the measurement of vapor-liquid equilibrium data,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 83, no. C, pp. 279–287, Feb. 1993.
- [200] P. Uusi-Kyyny, J. P. Pokki, M. Laakkonen, J. Aittamaa, and S. Liukkonen, “Vapor liquid equilibrium for the binary systems 2-methylpentane + 2-butanol at 329.2 K and n-hexane + 2-butanol at 329.2 and 363.2 K with a static apparatus,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 201, no. 2, pp. 343–358, Sep. 2002.
- [201] J. D. Raal, A. M. Motchelaho, Y. Perumal, X. Courtial, and D. Ramjugernath, “P-x data for binary systems using a novel static total pressure apparatus,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 310, no. 1–2, pp. 156–165, Nov. 2011.
- [202] D. Y. Peng and D. B. Robinson, “A New Two-Constant Equation of State,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, no. 1, pp. 59–64, Feb. 1976.
- [203] O. Redlich and J. N. S. Kwong, “On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions,” *Chem. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 233–244, Feb. 1949.
- [204] M. B. Shiflett and A. Yokozeki, “Solubility of CO₂ in Room Temperature Ionic Liquid [hmim][Tf₂N],” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 8, pp. 2070–2074, 2007.
- [205] W. Ren, B. Sensenich, and A. M. Scurto, “High-pressure phase equilibria of {carbon dioxide (CO₂) + n-alkyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide} ionic liquids,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 42, no. 3, pp. 305–311, Mar. 2010.
- [206] R. A. Bourne, J. G. Stevens, J. Ke, and M. Poliakoff, “Maximising opportunities in supercritical chemistry: the continuous conversion of levulinic acid to γ -valerolactone in CO₂,” *Chem. Commun.*, vol. 0, no. 44, p. 4632, Nov. 2007.
- [207] J. Jung and M. Perrut, “Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 20, no. 3, pp. 179–219, Aug. 2001.
- [208] J. F. Deye, T. A. Berger, and A. G. Anderson, “Nile Red as a Solvatochromic Dye for Measuring Solvent Strength in Normal Liquids and Mixtures of Normal Liquids with Supercritical and Near Critical Fluids,” *Anal. Chem.*, vol. 62, no. 6, pp. 615–622, Mar. 1990.
- [209] C. M. Golini, B. W. Williams, and J. B. Foresman, “Further Solvatochromic , Thermochromic , and Theoretical Studies on Nile Red,” *J. Fluoresc.*, vol. 8, no. 4, pp. 395–404, 1998.
- [210] A. Ghanadzadeh Gilani, M. Moghadam, and M. S. Zakerhamidi, “Solvatochromism of Nile red in anisotropic media,” *Dye. Pigment.*, vol. 92, no. 3, pp. 1052–1057, 2012.
- [211] R. Mistry, “Characterisation and Applications of CO₂-Expanded Solvents,” University of Leicester, 2008.
- [212] A. Kawski, B. Kukliński, and P. Bojarski, “Photophysical properties and

- thermochromic shifts of electronic spectra of Nile Red in selected solvents. Excited states dipole moments,” *Chem. Phys.*, vol. 359, no. 1–3, pp. 58–64, May 2009.
- [213] M. Ito, “The effect of temperature on ultraviolet absorption spectra and its relation to hydrogen bonding,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 4, no. 1–6, pp. 106–124, Jan. 1960.
- [214] R. Królicki, W. Jarzęba, M. Mostafavi, and I. Lampre, “Preferential solvation of coumarin 153 - The role of hydrogen bonding,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 9, pp. 1708–1713, 2002.
- [215] J. P. Hallett, C. L. Kitchens, R. Hernandez, C. L. Liotta, and C. A. Eckert, “Probing the cybotactic region in gas-expanded liquids (GXLs),” *Acc. Chem. Res.*, vol. 39, no. 8, pp. 531–538, 2006.
- [216] K. I. Gutkowski, R. Fernández-Prini, P. F. Aramendía, and M. L. Japas, “Critical effects on attractive solutes in binary liquid mixtures close to their consolute point: A new experimental strategy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 51, pp. 15303–15312, 2011.
- [217] Y. Tanaka, Y. Kawashima, N. Yoshida, and H. Nakano, “Solvatochromism and preferential solvation of Brooker’s merocyanine in water–methanol mixtures,” *J. Comput. Chem.*, vol. 38, no. 28, pp. 2411–2419, Oct. 2017.
- [218] M. Sayadian, M. Khaleghian, and M. Yari, “Solvatochromism and preferential solvation in mixtures of methanol with ethanol, 1-propanol and 1-butanol,” *Orient. J. Chem.*, vol. 30, no. 4, pp. 1897–1903, Dec. 2014.
- [219] H. Li, S. Arzhantsev, and M. Maroncelli, “Solvation and solvatochromism in CO₂-expanded liquids. 2. Experiment-simulation comparisons of preferential solvation in three prototypical mixtures,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 12, pp. 3208–3221, 2007.
- [220] C. Swalina, S. Arzhantsev, H. Li, and M. Maroncelli, “Solvatochromism and solvation dynamics in CO₂-expanded liquids,” in *ACS Symposium Series*, vol. 1006, 2009, pp. 95–111.
- [221] E. Wilhelm and T. Letcher, *Volume Properties: Liquids, Solutions and Vapours*. Royal Society of Chemistry, 2014.
- [222] R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney, *Perry’s chemical engineers’ handbook*. McGraw-Hill, 2008.
- [223] H. Stabinger, “Density measurement using modern oscillating transducers,” *South Yorksh. Trading Stand. Unit, Sheff.*, pp. 2–8, 1994.
- [224] W. Wagner and R. Kleinrahm, “Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density,” *Metrologia*, vol. 41, no. 2, pp. S24–S39, Apr. 2004.
- [225] M. Kimura, K. Shirane, I. Aoki, and T. Tokimoto, “Method for measurement of viscosity and density of liquid with a slowly rotating column,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 59, no. 6, pp. 967–970, Jun. 1988.
- [226] C. G. Aimoli, E. J. Maginn, and C. R. A. Abreu, “Force field comparison and thermodynamic property calculation of supercritical CO₂ and CH₄ using molecular dynamics simulations,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 368, pp. 80–90, Apr. 2014.
- [227] M. Svärd *et al.*, “Solute clustering in undersaturated solutions – systematic

- dependence on time, temperature and concentration,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 22, pp. 15550–15559, Jun. 2018.
- [228] D. Swiatla-Wojcik, A. Pabis, and J. Szala, “Density and temperature effect on hydrogen-bonded clusters in water - MD simulation study,” *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 6, no. 4, pp. 555–561, Jan. 2008.
- [229] A. Bondi, “Van der waals volumes and radii,” *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 3, pp. 441–451, Mar. 1964.
- [230] D. K. Dysthe, A. H. Fuchs, and B. Rousseau, “Prediction of fluid mixture transport properties by molecular dynamics,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 19, pp. 437–448, 1998.
- [231] K. D. Tilly, N. R. Foster, S. J. Macnaughton, and D. L. Tomaskof, “Viscosity Correlations for Binary Supercritical Fluids,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, pp. 681–688, 1994.
- [232] A. S. Cullick and M. L. Mathis, “Densities and Viscosities of Mixtures of Carbon Dioxide and n-Decane from 310 to 403 K and 7 to 30 MPa,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 29, no. 4, pp. 393–396, 1984.
- [233] R. Sih and N. R. Foster, “Viscosity measurements on saturated gas expanded liquid systems—Acetone and carbon dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no. 2, pp. 233–239, 2008.
- [234] R. Sih, M. Armenti, R. Mammucari, F. Dehghani, and N. R. Foster, “Viscosity measurements on saturated gas-expanded liquid systems—Ethanol and carbon dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 43, no. 3, pp. 460–468, Jan. 2008.
- [235] H. Matsuda, K. Kurihara, K. Tochigi, T. Funazukuri, and V. K. Rattan, “Estimation of kinematic viscosities for CO₂-expanded liquids by ASOG-VISCO model,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 470, pp. 188–192, Aug. 2018.
- [236] R. Sih, F. Dehghani, and N. R. Foster, “Viscosity measurements on gas expanded liquid systems—Methanol and carbon dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 41, no. 1, pp. 148–157, May 2007.
- [237] M. S. Kelkar and E. J. Maginn, “Calculating the enthalpy of vaporization for ionic liquid clusters,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 32, pp. 9424–9427, 2007.
- [238] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen,” *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905.
- [239] S. T. Cui, P. T. Cummings, and H. D. Coch, “The calculation of viscosity of liquid n-decane and n-hexadecane by the Green-Kubo method,” *Mol. Phys.*, vol. 93, no. 1, pp. 117–122, 1998.
- [240] D. Nevins and F. J. Spera, “Accurate computation of shear viscosity from equilibrium molecular dynamics simulations,” *Mol. Simul.*, vol. 33, no. 15, pp. 1261–1266, Dec. 2007.
- [241] G. Guevara-Carrion, C. Nieto-Draghi, J. Vrabec, and H. Hasse, “Prediction of Transport Properties by Molecular Simulation: Methanol and Ethanol and Their Mixture,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 51, pp. 16664–16674, Jun. 2008.
- [242] H. R. Schober and H. L. Peng, “Heterogeneous diffusion, viscosity, and the Stokes-

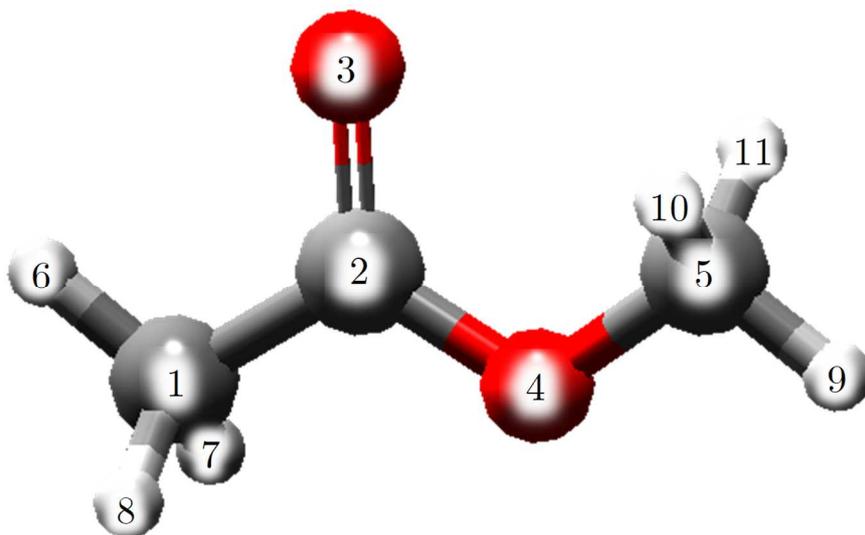
-
- Einstein relation in binary liquids,” *Phys. Rev. E*, vol. 93, no. 5, p. 052607, May 2016.
- [243] A. Jakalian, B. L. Bush, D. B. Jack, and C. I. Bayly, “Fast, Efficient Generation of High-Quality Atomic Charges. AM1-BCC Model: I. Method,” *J. Comput. Chem.*, vol. 21, no. 2, pp. 132–146, Jan. 2000.
- [244] E. Granero-Fernandez, J. S. Condoret, V. Gerbaud, and Y. Medina-Gonzalez, “Molecular Dynamics Simulations of Gas-Expanded Liquids,” *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 40, pp. 175–180, Jan. 2017.
- [245] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O’connell, *The properties of gases and liquids*, vol. 5. Mcgraw-hill New York, 2001.
- [246] H. Zhong, S. Lai, J. Wang, W. Qiu, H.-D. Lüdemann, and L. Chen, “Molecular Dynamics Simulation of Transport and Structural Properties of CO₂ Using Different Molecular Models,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 8, pp. 2188–2196, Aug. 2015.
- [247] H. Jin and B. Subramaniam, “Homogeneous catalytic hydroformylation of 1-octene in CO₂-expanded solvent media,” in *Chemical Engineering Science*, 2004, vol. 59, no. 22–23, pp. 4887–4893.
- [248] J. Fang, H. Jin, T. Ruddy, K. Pennybaker, D. Fahey, and B. Subramaniam, “Economic and Environmental Impact Analyses of Catalytic Olefin Hydroformylation in CO₂-Expanded Liquid (CXL) Media,” 2007.
- [249] H. N. Hoang *et al.*, “Modulating Biocatalytic Activity toward Sterically Bulky Substrates in CO₂-Expanded Biobased Liquids by Tuning the Physicochemical Properties,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 11, pp. 11051–11059, Nov. 2017.
- [250] E. Granero-Fernandez *et al.*, “CO₂-Expanded Alkyl Acetates: Physicochemical and Molecular Modeling Study and Applications in Chemical Processes,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 7627–7637, 2018.

ANNEXES

Annexe A Charges Ponctuelles Atomiques

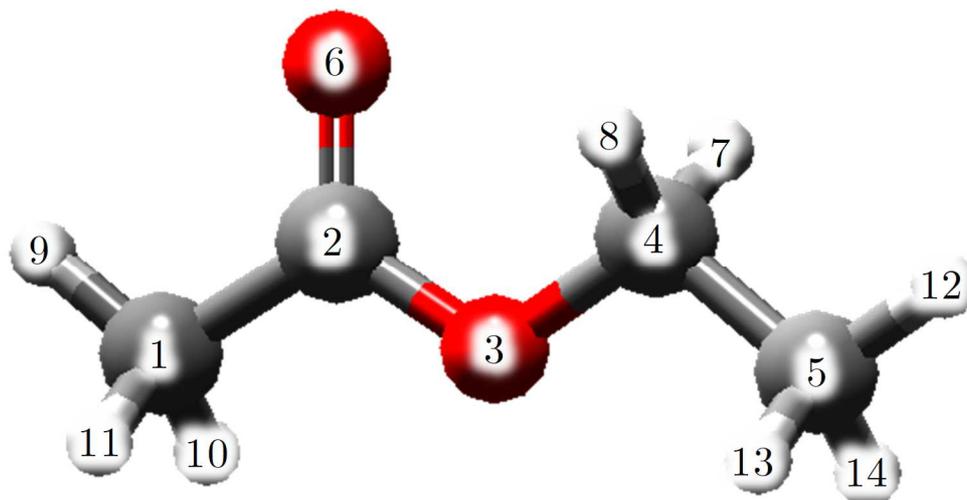
1) Acétate de méthyle

Numéro d'atome	ESP(MK)	Mulliken	NBO
1 C	-0,664509	-0,523367	-0,787
2 C	0,915207	0,472422	0,80926
3 O	-0,594817	-0,472925	-0,60859
4 O	-0,433813	-0,308615	-0,56434
5 C	0,0011	-0,181566	-0,34656
6 H	0,180868	0,180586	0,26693
7 H	0,178806	0,179796	0,26815
8 H	0,17922	0,179299	0,26783
9 H	0,084701	0,149329	0,23331
10 H	0,076499	0,162578	0,23055
11 H	0,076736	0,162463	0,23046



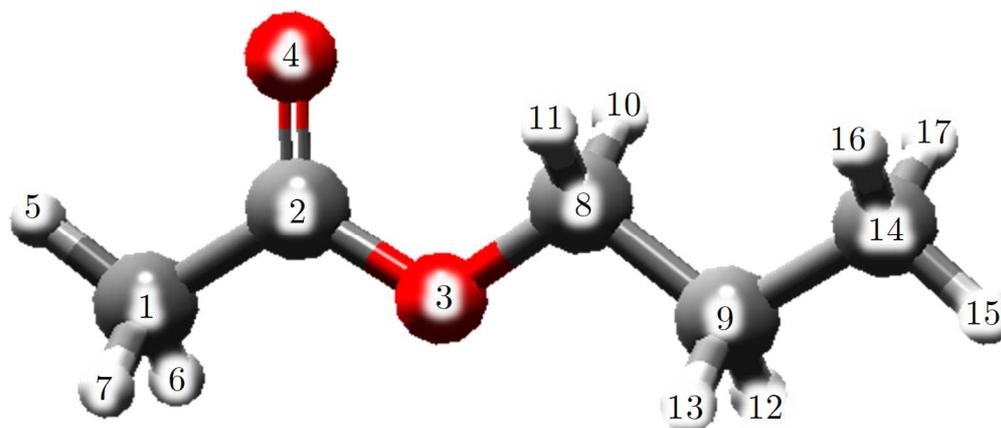
2) Acétate d'éthyle

Numéro d'atome	ESP(MK)	Mulliken	NBO
1 C	-0,603183	-0,522704	-0,78653
2 C	0,910216	0,512312	0,81162
3 O	-0,51646	-0,317576	-0,57024
4 C	0,356665	0,054576	-0,13831
5 C	-0,34453	-0,576886	-0,72007
6 O	-0,613058	-0,470334	-0,61025
7 H	0,011202	0,156011	0,23502
8 H	0,011164	0,156096	0,2351
9 H	0,16283	0,179825	0,26636
10 H	0,167183	0,177797	0,26721
11 H	0,167011	0,177511	0,26701
12 H	0,078193	0,150337	0,24891
13 H	0,106401	0,161517	0,24708
14 H	0,106364	0,161517	0,24708



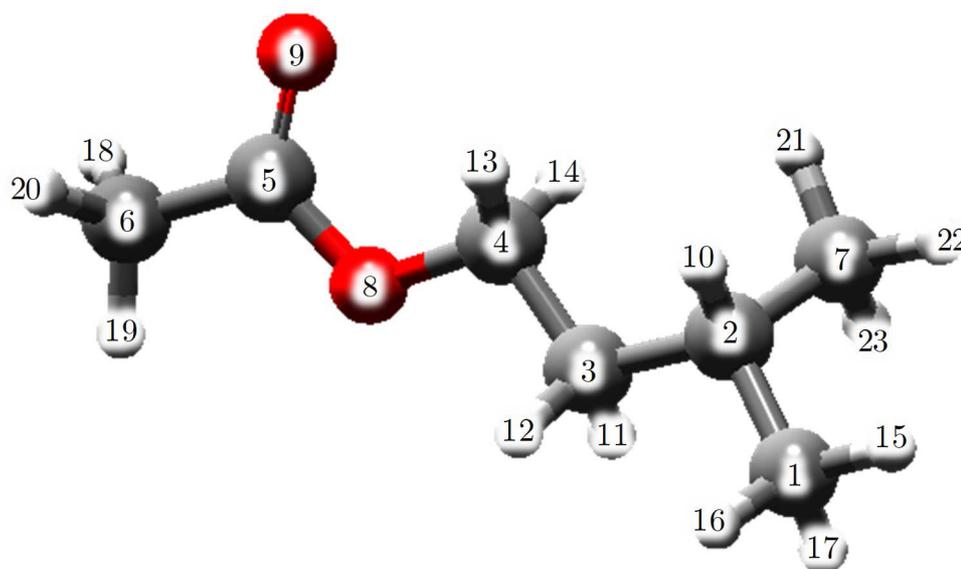
3) Acétate de propyle

Numéro d'atome	ESP(MK)	Mulliken	NBO
1 C	-0,637943	-0,53017	-0,7862
2 C	0,916201	0,518299	0,81158
3 O	-0,457214	-0,313819	-0,57105
4 O	-0,607752	-0,470104	-0,61033
5 H	0,170189	0,179836	0,26646
6 H	0,175196	0,17591	0,26579
7 H	0,172221	0,178292	0,26763
8 C	0,096672	-0,035083	-0,12912
9 C	0,073922	-0,278062	-0,50425
10 H	0,062204	0,15453	0,23354
11 H	0,049251	0,15293	0,23859
12 H	-0,006112	0,143201	0,24884
13 H	0,020296	0,152537	0,24688
14 C	-0,151776	-0,481893	-0,70345
15 H	0,040549	0,14574	0,24336
16 H	0,041408	0,162472	0,24657
17 H	0,042689	0,145384	0,23516



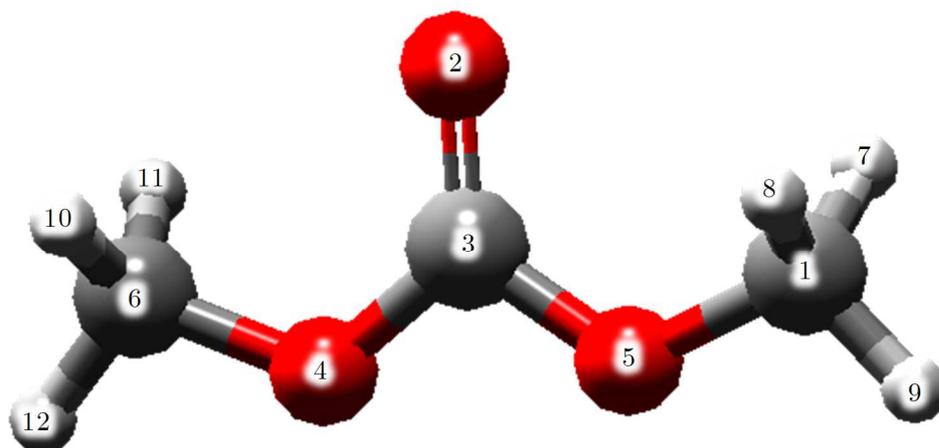
4) Acétate d'isoamyle

Numéro d'atome	ESP(MK)	Mulliken	NBO
1 C	-0,419348	-0,618311	-0,68728
2 C	0,397706	0,293987	-0,28884
3 C	-0,309741	-0,400771	-0,48733
4 C	0,374778	-0,123729	-0,12585
5 C	0,921059	0,579233	0,81213
6 C	-0,588327	-0,513151	-0,78633
7 C	-0,377188	-0,553815	-0,69357
8 O	-0,547502	-0,316401	-0,56633
9 O	-0,620484	-0,471735	-0,61084
10 H	-0,039379	0,126939	0,23955
11 H	0,084913	0,147786	0,24306
12 H	0,086786	0,144873	0,24984
13 H	-0,00302	0,152166	0,23204
14 H	0,018699	0,152971	0,23502
15 H	0,09988	0,144402	0,24162
16 H	0,091583	0,143111	0,24058
17 H	0,095359	0,145907	0,23474
18 H	0,15761	0,179615	0,2662
19 H	0,162067	0,176426	0,26664
20 H	0,165357	0,177092	0,26729
21 H	0,062794	0,142107	0,23993
22 H	0,092765	0,145004	0,24304
23 H	0,093633	0,146294	0,23469



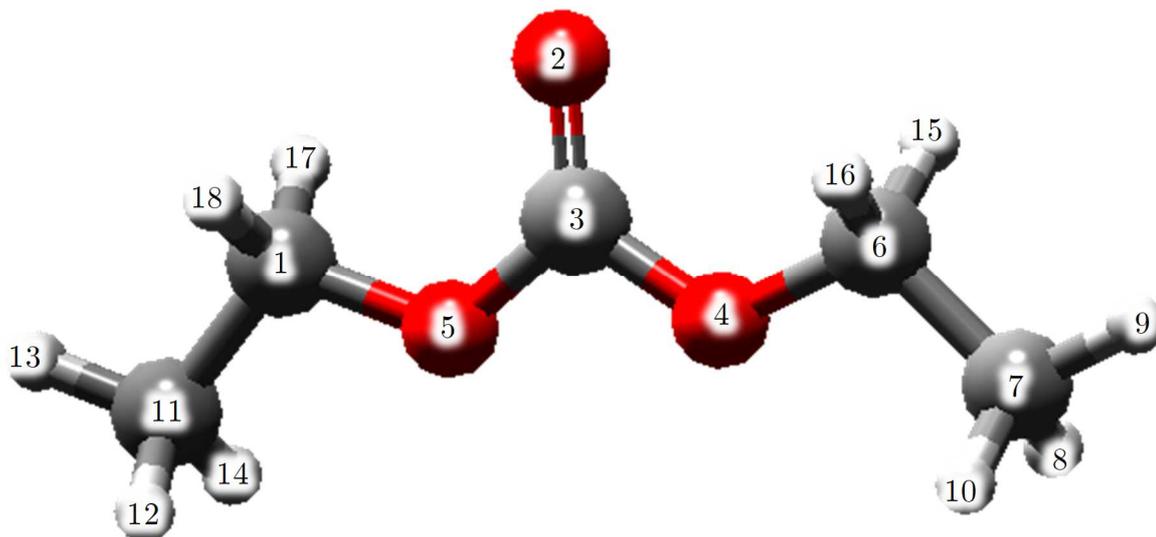
5) Carbonate de diméthyle

Numéro d'atome	ESP (MK)	Mulliken	NBO
1 C	0,053216	-0,146486	-0,33906
2 O	-0,638964	-0,52085	-0,65488
3 C	1,101934	0,570239	1,03662
4 O	-0,493893	-0,356916	-0,54805
5 O	-0,482883	-0,356917	-0,54805
6 C	0,064546	-0,146487	-0,33906
7 H	0,053628	0,162955	0,23047
8 H	0,053648	0,162923	0,23044
9 H	0,093628	0,152831	0,23533
10 H	0,051392	0,162943	0,23046
11 H	0,051396	0,162935	0,23045
12 H	0,092352	0,152831	0,23533



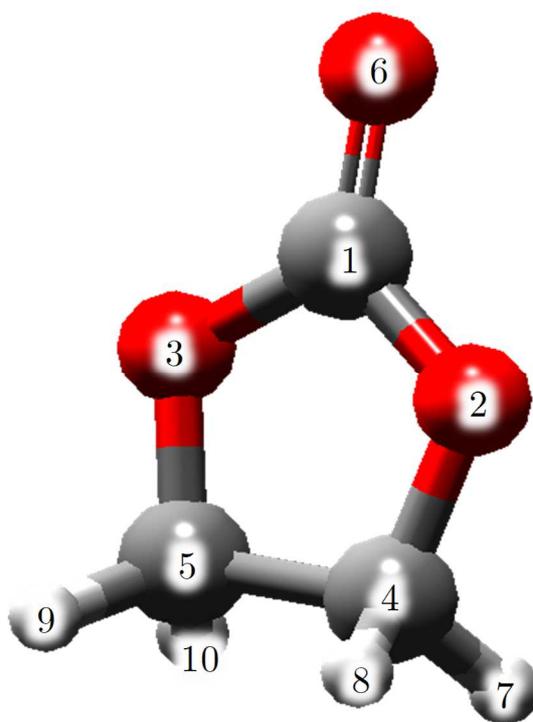
6) Carbonate de diéthyle

Numéro d'atome	ESP (MK)	Mulliken	NBO
1 C	0,433627	0,105702	-0,13191
2 O	-0,672234	-0,512119	-0,65818
3 C	1,076876	0,591168	1,04121
4 O	-0,545957	-0,371397	-0,55552
5 O	-0,548986	-0,371399	-0,55552
6 C	0,420656	0,105702	-0,13191
7 C	-0,304691	-0,556062	-0,72081
8 H	0,097537	0,162562	0,2491
9 H	0,06314	0,148424	0,24887
10 H	0,097678	0,162562	0,2491
11 C	-0,335592	-0,556058	-0,72081
12 H	0,105204	0,162564	0,2491
13 H	0,070532	0,148425	0,24887
14 H	0,105254	0,162563	0,2491
15 H	-0,015323	0,154318	0,23481
16 H	-0,015426	0,154359	0,23485
17 H	-0,016129	0,15434	0,23483
18 H	-0,016165	0,154345	0,23483



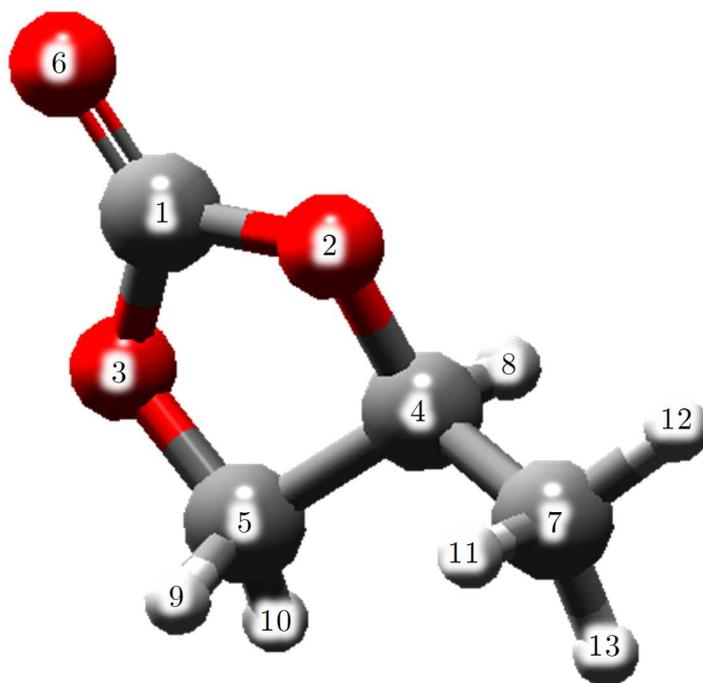
7) Carbonate d'éthylène

Numéro d'atome	ESP (MK)	Mulliken	NBO
1 C	0,912448	0,734865	1,02598
2 O	-0,430746	-0,375711	-0,55022
3 O	-0,430744	-0,375711	-0,55022
4 C	0,154289	-0,066868	-0,15554
5 C	0,154281	-0,066869	-0,15554
6 O	-0,565387	-0,495497	-0,57847
7 H	0,053162	0,161647	0,23452
8 H	0,049766	0,161248	0,24748
9 H	0,053164	0,161648	0,23452
10 H	0,049768	0,161248	0,24748



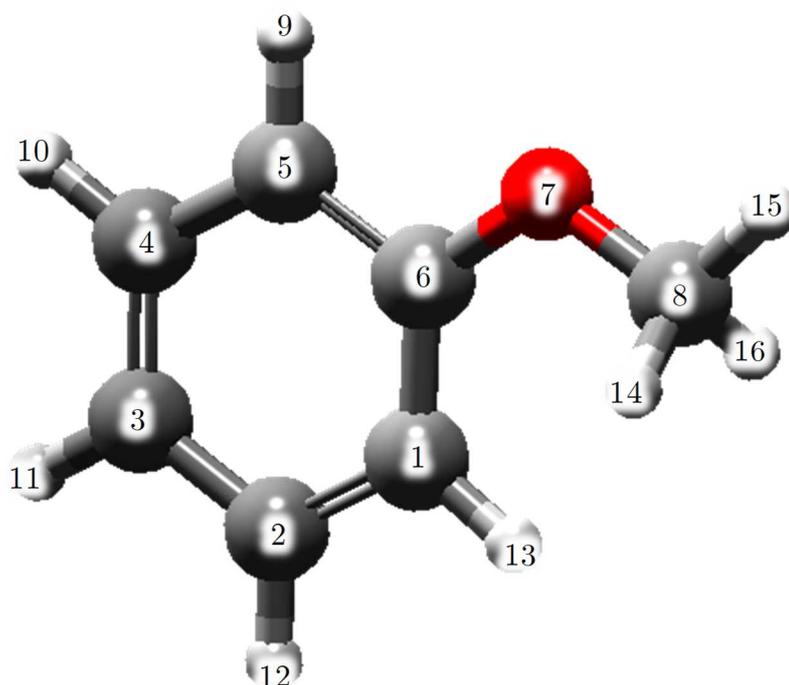
8) Carbonate de propylène

Numéro d'atome	ESP (MK)	Mulliken	NBO
1 C	0,898856	0,750467	1,02856
2 O	-0,472287	-0,374943	-0,55689
3 O	-0,45051	-0,381572	-0,55311
4 C	0,355119	0,179904	0,03237
5 C	0,142969	-0,133318	-0,14071
6 O	-0,552701	-0,500933	-0,57976
7 C	-0,473684	-0,497909	-0,71684
8 H	0,031499	0,150795	0,24108
9 H	0,047358	0,159162	0,24733
10 H	0,062071	0,151467	0,22985
11 H	0,144651	0,166676	0,25192
12 H	0,169272	0,174079	0,26398
13 H	0,097388	0,156125	0,25224



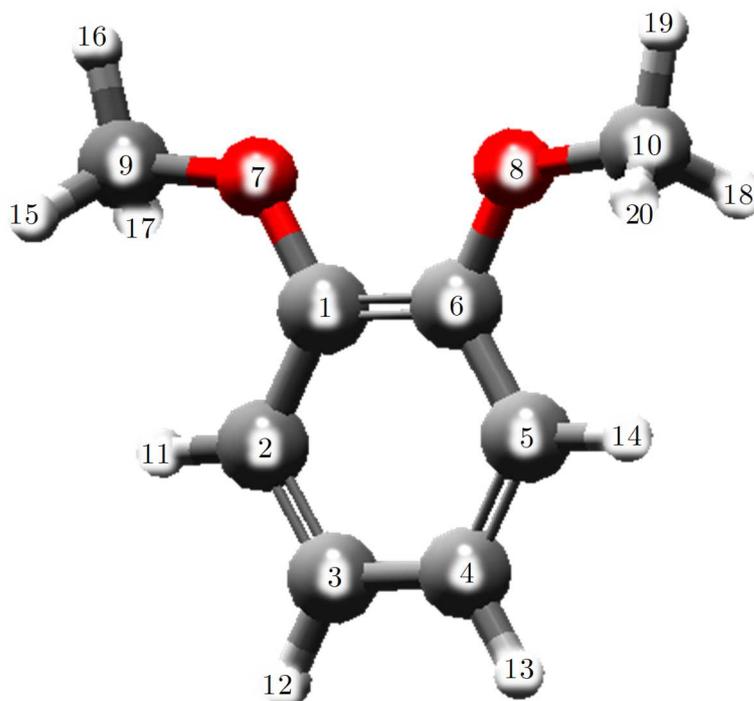
9) Anisole

Numéro d'atome	ESP(MK)	Mulliken	NBO
1 C	-0,341462	-0,036505	-0,27904
2 C	-0,025698	-0,180898	-0,23032
3 C	-0,244741	-0,061763	-0,27625
4 C	-0,104836	-0,483323	-0,22706
5 C	-0,271781	0,45573	-0,3283
6 C	0,468955	-0,255721	0,31465
7 O	-0,384021	-0,353364	-0,54023
8 C	0,034319	-0,13576	-0,33495
9 H	0,160725	0,130314	0,25529
10 H	0,118259	0,124914	0,24645
11 H	0,145446	0,120632	0,24586
12 H	0,134627	0,123669	0,24525
13 H	0,13595	0,115614	0,24529
14 H	0,084128	0,149932	0,23983
15 H	0,045065	0,143264	0,21177
16 H	0,045065	0,143264	0,21177



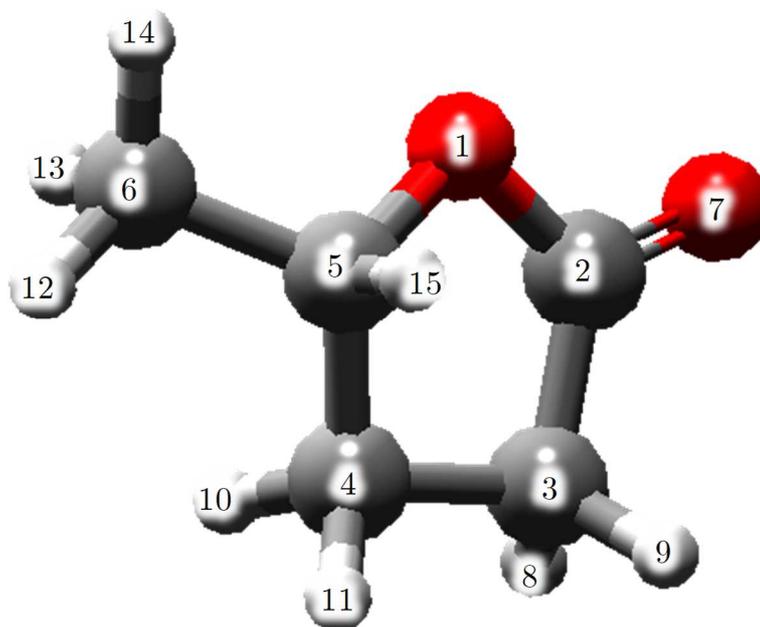
10) Vétratrole

Numéro d'atome	ESP(MK)	Mulliken	NBO
1 C	0,298998	-0,084196	0,28547
2 C	-0,218509	0,222377	-0,31868
3 C	-0,214145	-0,361099	-0,25719
4 C	-0,205492	-0,361082	-0,25719
5 C	-0,207152	0,222329	-0,31868
6 C	0,269665	-0,084145	0,28547
7 O	-0,363545	-0,347391	-0,52654
8 O	-0,357976	-0,347402	-0,52654
9 C	0,041982	-0,100559	-0,3342
10 C	0,060608	-0,100558	-0,3342
11 H	0,138917	0,119102	0,24534
12 H	0,153836	0,120148	0,24499
13 H	0,149277	0,120148	0,24499
14 H	0,136687	0,119102	0,24534
15 H	0,041266	0,14143	0,21059
16 H	0,083403	0,148753	0,23962
17 H	0,041275	0,141429	0,21059
18 H	0,03622	0,141426	0,21059
19 H	0,078475	0,148754	0,23962
20 H	0,03621	0,141434	0,2106



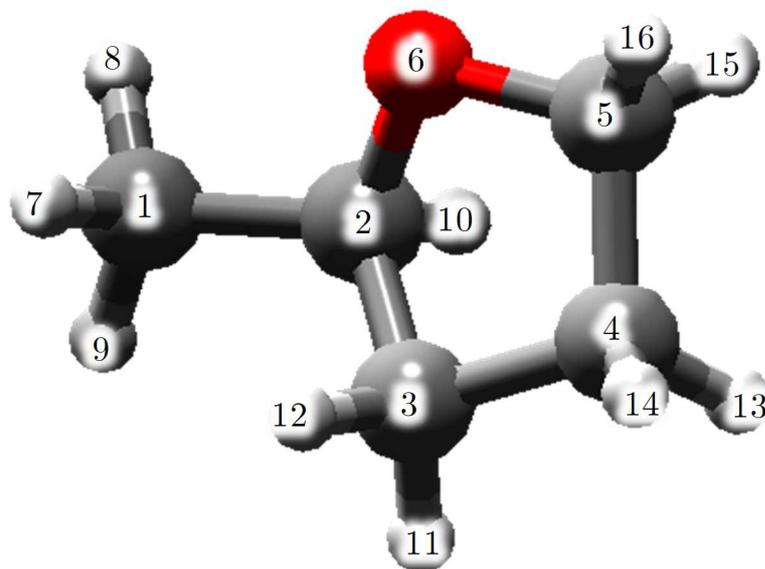
11) γ -valérolactone

Numéro d'atome	ESP(MK)	Mulliken	NBO
1 O	-0,471632	-0,316493	-0,5541
2 C	0,744572	0,372825	0,81411
3 C	-0,275452	-0,152219	-0,57897
4 C	0,02173	-0,417826	-0,4994
5 C	0,402044	0,210487	0,06194
6 C	-0,453967	-0,510037	-0,71088
7 O	-0,558439	-0,475484	-0,57794
8 H	0,095652	0,180898	0,27852
9 H	0,088151	0,180062	0,27177
10 H	0,027632	0,157742	0,24875
11 H	0,005633	0,153757	0,25855
12 H	0,146804	0,166678	0,25865
13 H	0,131097	0,160573	0,24754
14 H	0,094797	0,150051	0,24819
15 H	0,001378	0,138986	0,23326



12) 2-méthyltétrahydrofurane

Numéro d'atome	ESP(MK)	Mulliken	NBO
1 C	-0,5312	-0,5512	-0,705
2 C	0,49296	0,16818	0,0689
3 C	-0,0198	-0,394	-0,493
4 C	-0,1493	-0,1587	-0,51
5 C	0,24239	-0,1174	-0,12
6 O	-0,5263	-0,3586	-0,611
7 H	0,13599	0,15321	0,2407
8 H	0,14974	0,15935	0,252
9 H	0,10478	0,14135	0,2404
10 H	-0,0294	0,11617	0,2125
11 H	-0,0073	0,1444	0,2511
12 H	0,03542	0,14608	0,2401
13 H	0,04754	0,14765	0,2422
14 H	0,037	0,1459	0,2526
15 H	0,00125	0,12758	0,2198
16 H	0,01612	0,13005	0,2188



Annexe B Basse de Données

1) Acétate de méthyle

T = 298,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	521	0,472	926,6	0,523
-	-	1,00	0,229	518	0,407	-	-
1,09	0,250	-	-	-	-	941,2	0,339
1,93	0,451	-	-	-	-	947,9	0,296
-	-	2,00	0,465	515	0,342	-	-
2,38	0,544	-	-	-	-	946,7	0,221
-	-	3,00	0,649	511	0,254	-	-
3,28	0,682	-	-	-	-	936,2	0,171
3,72	0,755	-	-	-	-	916,1	0,150
-	-	4,00	0,786	504	0,097	-	-
-	-	5,00	0,894	497	-0,065	-	-
-	-	6,00	0,983	490	-0,232	-	-

T = 313,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	519	0,472	909,6	0,407
-	-	1,00	0,163	517	0,429	-	-
1,07	0,178	-	-	-	-	917,6	0,323
-	-	2,00	0,318	513	0,342	-	-
2,52	0,395	-	-	-	-	923,3	0,261
-	-	3,00	0,463	510	0,276	-	-
-	-	4,00	0,591	508	0,232	-	-
4,53	0,65	-	-	-	-	906,2	0,157
-	-	5,00	0,704	503	0,120	-	-
-	-	6,00	0,803	497	-0,018	-	-
6,03	0,809	-	-	-	-	847,6	0,102
-	-	7,00	0,891	489	-0,207	-	-
7,04	0,895	-	-	-	-	727,9	0,067

T = 333,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	P (MPa)	x _{CO2}
-	-	0,00	0,000	517	0,472	887,5	0,319
-	-	1,00	0,123	515	0,429	-	-
-	-	2,01	0,242	513	0,386	-	-
2,28	0,289	-	-	-	-	894,2	0,251
-	-	3,02	0,355	511	0,342	-	-
3,12	0,372	-	-	-	-	892,8	0,217
-	-	3,98	0,459	508	0,276	-	-
-	-	4,49	0,476	-	-	-	-
4,60	0,503	-	-	-	-	886,9	0,187
-	-	4,99	0,554	504	0,187	-	-
-	-	5,48	0,568	-	-	-	-
-	-	6,01	0,641	501	0,120	-	-
6,21	0,671	-	-	-	-	854,9	0,146
-	-	7,00	0,721	496	0,005	-	-
-	-	8,00	0,797	490	-0,136	-	-
8,49	0,830	-	-	-	-	751,5	0,077

T = 393,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	P (MPa)	x _{CO2}
-	-	0,00	0,000	507	0,472	816,6	0,237
-	-	1,20	0,068	504	0,407	-	-
-	-	2,00	0,125	502	0,364	-	-
-	-	3,00	0,198	499	0,298	-	-
3,15	0,203	-	-	-	-	812,5	0,173
-	-	4,00	0,269	496	0,232	-	-
-	-	5,00	0,332	494	0,187	-	-
5,79	0,372	-	-	-	-	800,1	0,158
-	-	6,00	0,388	491	0,120	-	-
-	-	7,00	0,437	488	0,051	-	-
-	-	8,00	0,483	485	-0,018	-	-
-	-	9,00	0,535	481	-0,112	-	-
9,77	0,587	-	-	-	-	752,5	0,113
-	-	10,00	0,602	478	-0,184	-	-
10,78	0,671	-	-	-	-	707,0	0,091
11,38	0,744	-	-	-	-	631,8	0,064

2) Acétate d'éthyle

T = 298,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ_{\max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	520	0,452	914,5	0,552
0,95	0,209	-	-	-	-	925,5	0,443
-	-	1,00	0,217	517	0,387	-	-
1,95	0,408	-	-	-	-	935,9	0,407
-	-	2,00	0,417	514	0,322	-	-
-	-	3,00	0,583	510	0,233	-	-
3,07	0,591	-	-	-	-	940,6	0,250
3,97	0,726	-	-	-	-	930,1	0,198
-	-	4,00	0,727	505	0,121	-	-
4,44	0,791	-	-	-	-	910,6	0,160
-	-	5,00	0,852	497	-0,064	-	-
-	-	6,00	0,947	484	-0,377	-	-

T = 313,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ_{\max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	518	0,452	898,0	0,485
-	-	1,00	0,176	515	0,387	-	-
1,54	0,257	-	-	-	-	910,0	0,356
-	-	2,00	0,326	512	0,322	-	-
-	-	3,00	0,460	510	0,278	-	-
3,04	0,465	-	-	-	-	915,9	0,287
-	-	4,00	0,584	507	0,211	-	-
4,05	0,590	-	-	-	-	912,7	0,234
-	-	5,00	0,700	503	0,121	-	-
-	-	6,00	0,808	499	0,029	-	-
6,04	0,810	-	-	-	-	863,5	0,118
-	-	7,00	0,900	491	-0,158	-	-
7,05	0,904	-	-	-	-	751,6	0,080

T = 333,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	

Annexe B - Basse de Données

T = 333,2 K							
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ_{\max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	515	0,452	875,8	0,444
-	-	1,00	0,109	511	0,365	-	-
-	-	2,00	0,225	509	0,322	-	-
2,21	0,252	-	-	-	-	885,3	0,309
		3,00	0,341	507	0,278	-	-
-	-	4,00	0,450	506	0,255	-	-
4,36	0,489	-	-	-	-	885,6	0,237
-	-	5,00	0,549	503	0,189	-	-
5,71	0,608	-	-	-	-	877,0	0,188
-	-	6,00	0,638	500	0,121	-	-
-	-	7,00	0,718	498	0,075	-	-
7,02	0,730	-	-	-	-	850,7	0,143
-	-	8,00	0,792	496	0,029	-	-
8,39	0,821	-	-	-	-	792,5	0,095

T = 393,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ_{\max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	504	0,452	814,3	0,274
-	-	1,10	0,061	502	0,409	-	-
-	-	2,00	0,123	500	0,365	-	-
-	-	3,00	0,199	498	0,322	-	-
3,67	0,252	-	-	-	-	811,7	0,222
-	-	4,00	0,274	497	0,300	-	-
-	-	5,00	0,344	495	0,255	-	-
5,45	0,367	-	-	-	-	806,4	0,195
-	-	6,00	0,408	493	0,211	-	-
-	-	7,00	0,465	490	0,143	-	-
7,35	0,489	-	-	-	-	793,9	0,160
-	-	8,00	0,516	489	0,121	-	-
-	-	9,00	0,566	488	0,098	-	-
10,52	0,650	-	-	-	-	754,6	0,121
11,66	0,788	-	-	-	-	636,7	0,071

3) Acétate de propyle

T = 298,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ_{\max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	518	0,404	891,3	0,712
-	-	1,00	0,220	516	0,360	-	-
1,25	0,267	-	-	-	-	906,1	0,506
-	-	2,00	0,394	513	0,294	-	-
2,03	0,400	-	-	-	-	914,0	0,413
2,99	0,544	-	-	-	-	922,6	0,318
-	-	3,00	0,548	510	0,228	-	-
3,90	0,685	-	-	-	-	925,5	0,219
-	-	4,00	0,696	505	0,115	-	-
4,98	0,838	-	-	-	-	893,1	0,146
-	-	5,00	0,844	499	-0,023	-	-
-	-	6,00	0,957	486	-0,333	-	-

T = 313,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ_{\max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	517	0,404	875,4	0,566
-	-	1,00	0,180	514	0,338	-	-
1,79	0,226	-	-	-	-	887,4	0,483
-	-	2,00	0,333	512	0,294	-	-
-	-	3,00	0,467	509	0,228	-	-
3,38	0,455	-	-	-	-	898,5	0,366
-	-	4,00	0,588	507	0,183	-	-
-	-	5,00	0,699	504	0,115	-	-
5,38	0,702	-	-	-	-	896,8	0,205
-	-	6,00	0,801	498	-0,023	-	-
6,00	0,797	-	-	-	-	871,3	0,145
-	-	7,00	0,891	490	-0,212	-	-
7,29	0,898	-	-	-	-	783,1	0,095

Annexe B - Basse de Données

T = 333,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	513	0,404	855,8	0,499
-	-	1,00	0,114	511	0,360	-	-
-	-	2,00	0,228	510	0,338	-	-
2,03	0,226	-	-	-	-	865,3	0,386
-	-	3,00	0,338	508	0,294	-	-
-	-	4,00	0,443	507	0,272	-	-
4,10	0,455	-	-	-	-	872,6	0,241
-	-	5,00	0,540	505	0,228	-	-
5,91	0,622	-	-	-	-	868,2	0,216
-	-	6,00	0,629	503	0,183	-	-
-	-	7,00	0,712	500	0,115	-	-
-	-	8,00	0,789	496	0,024	-	-
8,02	0,797	-	-	-	-	824,3	0,136
9,05	0,873	-	-	-	-	753,4	0,084

T = 393,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	506	0,404	796,9	0,335
-	-	1,00	0,065	504	0,360	-	-
-	-	2,00	0,138	502	0,316	-	-
-	-	3,00	0,214	501	0,294	-	-
3,21	0,226	-	-	-	-	801,2	0,274
-	-	4,00	0,287	501	0,294	-	-
-	-	5,00	0,355	500	0,272	-	-
-	-	6,00	0,415	498	0,228	-	-
6,93	0,455	-	-	-	-	795,3	0,179
-	-	7,00	0,467	497	0,206	-	-
-	-	8,00	0,514	496	0,183	-	-
-	-	9,00	0,559	494	0,138	-	-
-	-	10,00	0,606	493	0,115	-	-
10,26	0,622	-	-	-	-	772,7	0,145
12,21	0,754	-	-	-	-	713,2	0,090
12,66	0,843	-	-	-	-	598,0	0,063

4) Acétate d'isoamyle

T = 298,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	518	0,401	892,2	1,041
-	-	0,74	0,190	-	-	-	-
-	-	1,00	0,282	-	-	-	-
-	-	1,00	0,243	516	0,357	905,1	0,807
-	-	1,47	0,365	-	-	-	-
-	-	2,00	0,464	513	0,291	916,8	0,634
-	-	2,43	0,533	-	-	-	-
-	-	3,00	0,612	511	0,247	928,2	0,432
-	-	3,06	0,617	-	-	-	-
-	-	3,96	0,731	-	-	-	-
-	-	4,00	0,736	507	0,158	-	-
-	-	4,48	0,797	-	-	925,1	0,227
-	-	4,98	0,861	-	-	-	-
-	-	5,00	0,873	502	0,044	-	-
-	-	5,15	0,885	-	-	888,5	0,152
-	-	5,50	0,923	498	-0,049	-	-

T = 313,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	516	0,401	880,1	0,913
-	-	1,00	0,191	513	0,335	-	-
1,74	0,311	-	-	-	-	894,5	0,616
-	-	2,00	0,347	511	0,291	-	-
-	-	3,00	0,482	509	0,247	-	-
3,08	0,490	-	-	-	-	903,5	0,489
-	-	4,00	0,605	507	0,203	-	-
4,85	0,707	-	-	-	-	907,6	0,268
-	-	5,00	0,718	505	0,158	-	-
5,94	0,814	-	-	-	-	889,0	0,194
-	-	6,00	0,820	501	0,067	-	-
6,67	0,876	-	-	-	-	854,9	0,155
-	-	7,00	0,901	496	-0,049	-	-

Annexe B - Basse de Données

T = 333,2 K

Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	514	0,401	863,2	0,764
-	-	1,00	0,136	513	0,379	-	-
1,51	0,203	-	-	-	-	870,3	0,546
-	-	2,00	0,268	511	0,335	-	-
2,88	0,379	-	-	-	-	877,6	0,473
-	-	3,00	0,393	509	0,291	-	-
-	-	4,00	0,508	507	0,247	-	-
4,91	0,600	-	-	-	-	882,4	0,308
-	-	5,00	0,608	504	0,180	-	-
-	-	6,00	0,695	501	0,112	-	-
-	-	7,00	0,766	498	0,044	-	-
7,17	0,778	-	-	-	-	862,3	0,178
8,88	0,865	-	-	-	-	813,4	0,119

T = 393,2 K

Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	506	0,401	815,0	0,430134
-	-	1,00	0,101	-	-	-	-
-	-	1,00	0,095	504	0,357	-	-
-	-	2,00	0,175	502	0,313	-	-
-	-	2,68	0,221	-	-	-	-
-	-	3,00	0,243	501	0,291	-	-
-	-	4,00	0,302	501	0,291	-	-
-	-	4,69	0,335	-	-	-	-
-	-	5,00	0,354	500	0,269	-	-
-	-	6,00	0,402	498	0,225	-	-
-	-	7,00	0,447	497	0,203	-	-
-	-	7,40	0,465	-	-	-	-
-	-	8,00	0,491	496	0,180	-	-
-	-	9,00	0,534	494	0,135	-	-
-	-	9,81	0,573	-	-	-	-
-	-	10,00	0,578	493	0,112	-	-
-	-	11,75	0,656	-	-	-	-
-	-	13,36	0,724	-	-	-	-

T = 393,2 K							
-	-	14,49	0,779	-	-	-	-
Données à partir des EOS							
-	-	2,00	0,206	-	-	815,8	0,389
-	-	4,00	0,380	-	-	815,8	0,296
-	-	7,00	0,580	-	-	806,2	0,204
-	-	11,00	0,765	-	-	757,4	0,121
-	-	14,00	0,875	-	-	640,7	0,074

5) Carbonate de diméthyle

T = 310,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	516	0,382	1047,9	0,763
-	-	0,42	0,073	516	0,382	-	-
0,86	0,143	-	-	-	-	1047,4	0,545
-	-	1,07	0,181	515	0,360	-	-
-	-	1,79	0,292	513	0,316	-	-
2,56	0,392	-	-	-	-	1039,1	0,397
-	-	2,79	0,429	510	0,250	-	-
3,72	0,547	-	-	-	-	1024,4	0,313
-	-	3,78	0,556	507	0,183	-	-
-	-	4,59	0,656	504	0,115	-	-
-	-	5,09	0,718	502	0,070	-	-
5,55	0,765	-	-	-	-	952,0	0,175
-	-	6,23	0,832	496	-0,069	-	-
-	-	6,62	0,874	493	-0,140	-	-
-	-	7,01	0,901	491	-0,188	-	-
7,25	0,929	-	-	-	-	567,3	0,059

T = 320,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	515	0,382	1034,0	0,695
-	-	0,57	0,076	514	0,360	-	-
-	-	1,42	0,187	513	0,338	1031,3	0,520
-	-	2,64	0,336	511	0,294	-	-
-	-	4,03	0,496	508	0,228	1012,0	0,306
-	-	5,08	0,607	504	0,138	-	-
-	-	5,82	0,681	502	0,093	965,1	0,199
-	-	6,30	0,725	499	0,024	-	-
-	-	6,76	0,770	496	-0,046	917,6	0,154
-	-	7,55	0,838	493	-0,117	-	-
-	-	7,96	0,868	491	-0,164	-	-
-	-	8,19	0,890	489	-0,212	743,6	0,085

T = 330,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	514	0,382	1024,4	0,517
-	-	0,84	0,101	513	0,360	-	-
1,24	0,148	-	-	-	-	1022,8	0,467
-	-	1,71	0,201	511	0,316	-	-
-	-	2,52	0,288	510	0,294	-	-
3,44	0,388	-	-	-	-	1011,7	0,364
-	-	3,69	0,404	508	0,250	-	-
-	-	4,97	0,522	505	0,183	-	-
-	-	5,93	0,606	502	0,115	-	-
6,14	0,640	-	-	-	-	965,4	0,200
-	-	6,42	0,653	500	0,070	-	-
-	-	6,85	0,691	498	0,024	-	-
-	-	7,37	0,752	496	-0,023	-	-
7,40	0,749	-	-	-	-	909,7	0,149
-	-	8,51	0,842	491	-0,140	-	-
-	-	8,98	0,872	487	-0,236	-	-
9,26	0,895	-	-	-	-	676,8	0,075

T = 373,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	509	0,382	977,7	0,353
-	-	0,97	0,058	509	0,382	-	-
-	-	1,74	0,126	508	0,360	971,6	0,373
-	-	3,12	0,201	507	0,338	-	-
-	-	4,45	0,287	505	0,294	-	-
-	-	5,59	0,357	503	0,250	952,3	0,256
-	-	7,01	0,437	501	0,206	-	-
-	-	7,97	0,495	499	0,161	-	-
-	-	9,09	0,558	497	0,115	912,9	0,169
-	-	10,19	0,623	495	0,070	-	-
-	-	10,81	0,662	493	0,024	-	-
-	-	11,66	0,693	490	-0,046	852,8	0,130
-	-	12,25	0,728	488	-0,093	-	-
-	-	12,58	0,755	487	-0,117	-	-
-	-	12,77	0,776	486	-0,140	778,4	0,093

6) Carbonate de diéthyle

T = 320,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	512	0,316	980,5	1,085
0,72	0,119	-	-	-	-	981,6	0,890
-	-	0,97	0,161	511	0,294	-	-
-	-	1,95	0,288	510	0,272	-	-
2,66	0,390	-	-	-	-	983,2	0,633
-	-	3,28	0,445	508	0,228	-	-
4,44	0,584	-	-	-	-	974,5	0,332
-	-	4,46	0,570	505	0,161	-	-
-	-	5,34	0,664	503	0,115	-	-
6,08	0,737	-	-	-	-	945,8	0,209
-	-	6,16	0,738	500	0,047	-	-
-	-	6,82	0,810	498	0,001	-	-
-	-	6,84	0,796	-	-	-	-
-	-	7,41	0,855	496	-0,046	-	-
-	-	7,89	0,890	493	-0,117	-	-
-	-	8,20	0,917	491	-0,164	-	-
8,41	0,943	-	-	-	-	601,1	0,053

T = 330,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	511	0,316	972,1	1,001
0,75	0,110	-	-	-	-	971,5	0,814
-	-	0,96	0,133	510	0,294	-	-
-	-	2,36	0,311	508	0,250	-	-
2,43	0,320	-	-	-	-	972,0	0,584
-	-	3,49	0,420	507	0,228	-	-
4,61	0,537	-	-	-	-	963,9	0,402
-	-	5,04	0,575	505	0,183	-	-
6,07	0,655	-	-	-	-	948,5	0,317
-	-	6,47	0,694	501	0,093	-	-
-	-	7,25	0,755	498	0,024	-	-
-	-	7,90	0,796	495	-0,046	-	-
-	-	8,00	0,820	495	-0,046	-	-
8,33	0,823	-	-	-	-	881,7	0,141

T = 330,2 K							
-	-	8,67	0,859	493	-0,093	-	-
-	-	9,21	0,889	491	-0,140	-	-
T = 340,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	510	0,316	961,2	0,844
-	-	0,95	0,125	509	0,294	-	-
1,18	0,149	-	-	-	-	961,5	0,759
-	-	2,25	0,267	507	0,250	-	-
3,23	0,363	-	-	-	-	960,3	0,491
-	-	3,83	0,410	505	0,206	-	-
-	-	5,21	0,516	503	0,161	-	-
5,56	0,559	-	-	-	-	948,5	0,332
-	-	6,28	0,594	502	0,138	-	-
-	-	7,46	0,677	500	0,093	-	-
7,76	0,714	-	-	-	-	917,4	0,219
-	-	8,37	0,765	-	-	-	-
-	-	8,40	0,743	497	0,024	-	-
-	-	8,98	0,798	495	-0,023	-	-
9,01	0,796	-	-	-	-	877,8	0,151
-	-	9,54	0,827	493	-0,069	-	-
-	-	9,95	0,850	492	-0,093	-	-
T = 373,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	506	0,316	928,3	0,637
-	-	1,52	0,145	504	0,272	928,4	0,543
-	-	3,35	0,277	503	0,250	-	-
-	-	4,98	0,381	500	0,183	921,6	0,366
-	-	6,13	0,458	498	0,138	915,7	0,333
-	-	7,78	0,547	497	0,115	-	-
-	-	8,86	0,605	496	0,093	894,3	0,231
-	-	9,23	0,626	495	0,070	-	-
-	-	9,84	0,658	494	0,047	880,4	0,188

7) Carbonate d'éthylène

T = 323,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	543	0,918	1268,3	1,108
-	-	0,75	0,033	542	0,898	-	-
-	-	2,00	0,121	540	0,858	-	-
-	-	3,24	0,208	539	0,838	1253,2	0,925
-	-	4,80	0,332	-	-	1241,6	0,739
-	-	6,02	0,414	537	0,798	1225,6	0,639
-	-	6,80	0,463	-	-	1210,0	0,585
-	-	7,74	0,512	535	0,758	-	-
-	-	10,06	0,610	534	0,738	-	-
-	-	14,50	0,715	-	-	1069,7	0,271
-	-	19,80	0,802	532	0,697	-	-

T = 353,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	540	0,918	1239,7	0,987
-	-	1,78	0,072	-	-	-	-
-	-	2,00	-	538	0,878	-	-
-	-	2,60	0,104	-	-	-	-
-	-	3,60	0,140	-	-	-	-
-	-	4,06	0,153	536	0,838	-	-
-	-	4,80	0,190	-	-	1220,1	0,808
-	-	5,90	0,226	-	-	-	-
-	-	7,74	0,307	-	-	1201,2	0,572
-	-	8,95	0,333	-	-	-	-
-	-	10,50	-	533	0,778	-	-
-	-	12,64	0,405	-	-	-	-
-	-	13,56	0,431	532	0,758	1177,3	0,451
-	-	17,51	0,534	-	-	1144,5	0,401
-	-	23,60	-	530	0,717	-	-
-	-	29,53	0,582	529	0,697	1121,3	0,333

T = 373,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		

T = 373,2 K							
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ_{\max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	537	0,918	1221,9	0,828
-	-	1,24	0,039	-	-	-	-
-	-	2,00	0,065	536	0,898	-	-
-	-	3,71	0,120	-	-	-	-
-	-	4,40	0,144	535	0,878	-	-
-	-	6,72	0,215	-	-	1195,6	0,659
-	-	7,50	0,238	534	0,858	-	-
-	-	8,91	0,282	-	-	1184,8	0,559
-	-	12,70	0,363	532	0,818	-	-
-	-	13,74	0,375	-	-	1165,8	0,535
-	-	16,26	0,425	-	-	1154,1	0,465
-	-	17,90	0,441	530	0,778	-	-
-	-	23,57	0,490	-	-	1138,2	0,403

8) Carbonate de propylène

T = 313,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	538	0,845	1191,1	1,406
-	-	1,24	0,100	537	0,825	-	-
-	-	2,53	0,208	536	0,805	1183,5	1,046
-	-	4,06	0,322	534	0,765	-	-
-	-	5,50	0,431	532	0,724	1164,6	0,735
-	-	7,13	0,537	530	0,683	1146,2	0,504
-	-	9,14	0,638	527	0,622	1117,9	0,430
-	-	12,54	0,718	520	0,474	1077,6	0,342

T = 333,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	536	0,845	1172,1	1,101
-	-	1,54	0,108	535	0,825	-	-
-	-	3,40	0,227	534	0,805	1161,5	0,837
-	-	5,77	0,359	532	0,765	1149,8	0,692
-	-	8,64	0,489	530	0,724	-	-
-	-	10,57	0,567	528	0,683	1111,1	0,466
-	-	12,62	0,623	526	0,642	-	-
17,24	0,674	-	-	-	-	1080,1	0,366
20,69	0,732	-	-	-	-	1049,4	0,296

T = 353,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	534	0,845	1153,1	1,013
-	-	1,36	0,077	533	0,825	-	-
-	-	2,79	0,151	532	0,805	1146,8	0,842
-	-	4,50	0,230	531	0,785	-	-
-	-	6,70	0,316	530	0,765	1133,4	0,633
-	-	9,39	0,416	528	0,724	1119,5	0,563
-	-	12,36	0,499	527	0,704	1104,0	0,485
-	-	14,67	0,555	526	0,683	1091,9	0,440

T = 373,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	532	0,845	1135,2	0,880
-	-	1,91	0,083	531	0,825	-	-
-	-	5,04	0,219	530	0,805	-	-
5,52	0,212	-	-	-	-	1121,7	0,663
-	-	7,75	0,317	529	0,785	-	-
11,03	0,372	-	-	-	-	1104,5	0,490
-	-	12,02	0,438	527	0,745	-	-
13,79	0,437	-	-	-	-	1094,2	0,490
-	-	16,32	0,526	525	0,704	-	-
17,24	0,504	-	-	-	-	1080,1	0,400
20,68	0,556	-	-	-	-	1070,4	0,387

9) Anisole

T = 313,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	531	0,739	930,6	0,716
-	-	0,65	0,053	-	-	-	-
-	-	1,46	0,129	-	-	-	-
-	-	1,80	0,159	531	0,739	-	-
-	-	2,60	0,237	530	0,718	-	-
-	-	2,67	0,239	-	-	-	-
-	-	3,92	0,361	-	-	-	-
-	-	4,00	0,367	528	0,677	-	-
-	-	5,10	0,470	524	0,595	-	-
-	-	5,34	0,496	-	-	-	-
5,69	0,521	-	-	-	-	934,0	0,337
-	-	5,90	0,555	520	0,511	-	-
6,16	0,595	-	-	-	-	930,3	0,283
-	-	6,40	0,618	-	-	-	-
6,66	0,656	-	-	-	-	923,7	0,243
-	-	6,80	0,677	514	0,382	-	-
-	-	7,08	0,720	-	-	-	-
7,16	0,787	-	-	-	-	886,2	0,149
-	-	7,28	0,758	-	-	-	-
-	-	7,37	0,783	-	-	-	-
7,63	0,915	-	-	-	-	676,7	0,080

T = 333,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	526	0,739	909,6	0,450
-	-	0,90	0,072	525	0,718	-	-
-	-	1,78	0,138	524	0,698	-	-
-	-	3,13	0,234	522	0,657	-	-
-	-	4,74	0,348	520	0,615	-	-
-	-	5,80	0,433	518	0,574	-	-
6,20	0,463	-	-	-	-	910,3	0,230
-	-	6,70	0,515	516	0,532	-	-
-	-	7,89	0,594	514	0,489	-	-
8,30	0,592	-	-	-	-	900,1	0,191

T = 333,2 K							
-	-	8,60	0,647	-	-	-	-
-	-	9,35	0,707	509	0,382	-	-
10,80	0,843	-	-	-	-	797,1	0,097
11,18	0,892	-	-	-	-	713,5	0,068

T = 353,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	522	0,739	888,3	0,315
-	-	1,00	0,061	521	0,718	-	-
-	-	2,30	0,139	520	0,698	-	-
-	-	3,70	0,218	518	0,657	-	-
-	-	5,06	0,298	517	0,636	-	-
5,69	0,302	-	-	-	-	890,8	0,237
-	-	6,26	0,377	516	0,615	-	-
-	-	7,37	0,449	515	0,595	-	-
7,63	0,409	-	-	-	-	889,4	0,219
-	-	9,21	0,536	512	0,532	-	-
9,59	0,509	-	-	-	-	881,4	0,199
-	-	11,07	0,629	508	0,447	-	-
11,56	0,624	-	-	-	-	867,2	0,153
-	-	12,66	0,723	505	0,382	-	-
13,54	0,762	-	-	-	-	821,1	0,117

T = 373,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	519	0,739	872,2	0,259
-	-	1,45	0,078	-	-	-	-
-	-	1,80	0,093	518	0,718	-	-
-	-	2,84	0,150	-	-	-	-
3,31	0,170	-	-	-	-	870,0	0,259
-	-	4,10	0,218	517	0,698	-	-
-	-	4,90	0,253	-	-	-	-
-	-	5,80	0,308	515	0,657	-	-
-	-	6,67	0,358	-	-	-	-
7,37	0,357	-	-	-	-	864,5	0,209

Annexe B - Basse de Données

T = 373,2 K							
-	-	7,50	0,392	514	0,636	-	-
-	-	9,00	0,460	-	-	-	-
-	-	9,80	0,492	512	0,595	-	-
-	-	11,10	0,541	-	-	-	-
11,37	0,524	-	-	-	-	853,8	0,179
-	-	12,00	0,578	508	0,511	-	-
-	-	13,00	0,617	-	-	-	-
-	-	14,50	0,681	503	0,404	-	-
-	-	14,60	0,686	-	-	-	-
-	-	15,19	0,714	-	-	-	-
15,20	0,699	-	-	-	-	815,3	0,110
16,81	0,795	-	-	-	-	760,6	0,105

10) Vétratrole

T = 313,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	-	-	1001,6	0,771
-	-	1,14	0,119	-	-	-	-
-	-	2,17	0,220	-	-	1000,8	0,590
-	-	3,08	0,294	-	-	-	-
-	-	3,88	0,376	-	-	999,8	0,447
-	-	5,07	0,467	-	-	-	-
-	-	5,72	0,526	-	-	995,1	0,393
-	-	7,14	0,664	-	-	981,5	0,274
-	-	8,00	0,730	-	-	969,0	0,239

T = 323,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	534	0,806	989,3	0,649
-	-	1,50	0,084	532	0,766	-	-
-	-	1,68	0,098	-	-	-	-
-	-	2,69	0,161	-	-	-	-
3,00	0,189	-	-	-	-	992,3	0,585
-	-	3,20	0,194	530	0,725	-	-
-	-	4,19	0,259	-	-	-	-
-	-	5,66	0,361	-	-	-	-
6,00	0,364	-	-	-	-	991,0	0,487
-	-	6,20	0,404	527	0,664	-	-
-	-	6,70	0,446	-	-	-	-
-	-	7,90	0,520	524	0,602	-	-
8,00	0,490	-	-	-	-	987,5	0,366
-	-	8,41	0,551	-	-	-	-
-	-	9,40	0,613	521	0,539	-	-
-	-	9,68	0,632	-	-	-	-
-	-	10,50	0,672	517	0,454	-	-
-	-	10,93	0,692	-	-	-	-
12,00	0,699	-	-	-	-	965,7	0,228
-	-	12,31	0,743	-	-	-	-
-	-	12,96	0,770	-	-	946,1	0,181

Annexe B - Basse de Données

T = 353,2 K

Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	530	0,806	963,9	0,506
-	-	0,85	0,051	529	0,786	-	-
-	-	2,04	0,116	528	0,766	-	-
-	-	3,52	0,189	528	0,766	-	-
5,00	0,227	-	-	-	-	961,9	0,456
-	-	5,34	0,248	525	0,705	-	-
-	-	7,00	0,323	524	0,684	-	-
8,00	0,350	-	-	-	-	959,3	0,370
-	-	8,50	0,413	522	0,643	-	-
-	-	10,22	0,472	521	0,622	-	-
-	-	12,43	0,556	518	0,560	-	-
13,00	0,528	-	-	-	-	950,5	0,284
-	-	15,19	0,647	515	0,496	-	-
16,00	0,626	-	-	-	-	939,3	0,233
18,00	0,700	-	-	-	-	924,6	0,201

T = 373,2 K

Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	-	527	0,806	-	-
-	-	2,30	-	525	0,766	-	-
-	-	4,60	-	523	0,725	-	-
-	-	7,00	-	521	0,684	-	-
-	-	9,20	-	519	0,643	-	-
-	-	12,30	-	516	0,581	-	-
-	-	15,10	-	514	0,539	-	-
-	-	17,60	-	511	0,475	-	-

T = 393,2 K

Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
0,00	0	-	-	-	-	924,3	0,424
3,00	0,110	-	-	-	-	943,5	0,410
6,00	0,210	-	-	-	-	942,9	0,379
10,00	0,338	-	-	-	-	939,6	0,352
13,00	0,421	-	-	-	-	937,2	0,317
16,00	0,606	-	-	-	-	914,6	0,234

11) γ -valérolactone

T = 313,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ_{\max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	538	0,845	1038,7	1,175
-	-	0,67	0,068	538	0,845	-	-
-	-	1,45	0,151	537	0,825	1041,7	1,013
-	-	2,38	0,255	536	0,805	-	-
-	-	3,60	0,363	534	0,765	1041,3	0,744
-	-	4,55	0,449	532	0,724	-	-
-	-	5,58	0,539	530	0,683	1037,2	0,497
-	-	6,21	0,613	527	0,622	-	-
-	-	6,89	0,674	525	0,580	1015,4	0,328
-	-	7,78	0,771	520	0,474	-	-
-	-	7,89	0,789	519	0,453	967,2	0,222

T = 333,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ_{\max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	536	0,845	1021,7	1,007
-	-	0,86	0,067	535	0,825	-	-
-	-	2,01	0,160	534	0,805	1022,6	0,756
-	-	3,60	0,277	532	0,765	-	-
-	-	5,35	0,399	530	0,724	1021,8	0,555
-	-	6,76	0,480	527	0,663	-	-
-	-	8,50	0,580	525	0,622	1007,2	0,379
-	-	10,18	0,674	522	0,559	985,8	0,285
-	-	11,28	0,738	519	0,496	965,9	0,238

T = 353,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ_{\max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	534	0,845	1003,4	0,825
-	-	0,78	0,055	533	0,825	-	-
-	-	2,61	0,169	531	0,785	1004,3	0,722
-	-	5,14	0,313	528	0,724	-	-
-	-	6,87	0,406	526	0,683	998,6	0,444

Annexe B - Basse de Données

T = 353,2 K							
-	-	8,66	0,480	524	0,642	993,4	0,415
-	-	10,43	0,549	522	0,601	-	-
-	-	11,74	0,599	520	0,559	977,2	0,306
-	-	13,34	0,657	517	0,496	962,1	0,252

T = 373,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x_{CO_2}	P (MPa)	x_{CO_2}	λ_{max} (nm)	π^*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	532	0,845	986,5	0,751
-	-	1,22	0,068	532	0,845	-	-
-	-	2,91	0,151	531	0,825	985,7	0,595
-	-	5,57	0,268	530	0,805	975,3	0,498
-	-	8,45	0,384	527	0,745	968,6	0,387
-	-	11,39	0,490	523	0,663	968,9	0,373
-	-	14,04	0,577	519	0,580	955,6	0,278

12) 2-méthyltétrahydrofurane

T = 293,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	523	0,503	863,3	0,619
-	-	0,29	0,069	-	-	-	-
-	-	0,65	0,146	-	-	-	-
-	-	0,89	0,189	520	0,439	-	-
-	-	1,31	0,268	-	-	-	-
-	-	1,51	0,298	-	-	885,0	0,493
-	-	2,07	0,398	-	-	-	-
-	-	2,64	0,481	515	0,330	900,4	0,321
-	-	3,04	0,543	513	0,286	-	-
-	-	3,43	0,609	-	-	-	-
-	-	3,60	0,635	511	0,242	-	-
-	-	4,00	0,691	-	-	910,2	0,212
-	-	4,39	0,771	-	-	-	-
-	-	4,70	0,824	506	0,130	-	-
-	-	5,00	0,884	503	0,061	855,8	0,108
-	-	5,14	0,931	501	0,015	-	-
-	-	5,47	0,969	-	-	181,8	0,015
-	-	5,65	0,978	-	-	-	-
-	-	5,71	0,982	-	-	-	-

T = 313,2 K							
Littérature		Expérimental				Dynamique Moléculaire	
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	519	0,503	846,4	0,549
-	-	0,56	0,086	518	0,481	-	-
-	-	1,43	0,216	516	0,439	857,1	0,423
-	-	2,50	0,358	513	0,374	-	-
-	-	3,50	0,469	510	0,308	873,6	0,305
-	-	4,26	0,554	508	0,264	-	-
-	-	4,94	0,633	505	0,197	876,2	0,188
-	-	5,48	0,697	-	-	872,7	0,185
-	-	5,90	0,750	501	0,107	864,1	0,156

Annexe B - Basse de Données

T = 333,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	516	0,503	825,1	0,402
-	-	0,90	0,106	514	0,460	-	-
-	-	1,82	0,205	513	0,439	835,3	0,324
-	-	2,86	0,310	512	0,417	-	-
-	-	4,40	0,436	509	0,352	846,6	0,250
-	-	5,37	0,517	507	0,308	-	-
-	-	6,30	0,594	504	0,242	847,6	0,225
-	-	7,18	0,672	500	0,152	-	-
-	-	8,05	0,748	495	0,038	820,1	0,142
-	-	8,68	0,806	-	-	789,9	0,112

T = 353,2 K							
Littérature		Expérimental			Dynamique Moléculaire		
P (MPa)	x _{CO2}	P (MPa)	x _{CO2}	λ _{max} (nm)	π*	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)
-	-	0,00	0,000	511	0,503	807,3	0,371
-	-	1,32	0,137	510	0,481	-	-
-	-	2,44	0,242	508	0,439	816,6	0,304
-	-	3,60	0,339	506	0,395	-	-
-	-	4,60	0,407	505	0,374	820,4	0,246
-	-	5,64	0,474	-	-	-	-
-	-	5,83	0,485	504	0,352	818,7	0,223
-	-	6,93	0,559	502	0,308	-	-
-	-	8,15	0,622	500	0,264	811,2	0,170
-	-	8,95	0,667	497	0,197	806,2	0,141

Annexe C Script LAMMPS pour la détermination de la viscosité par la méthode de Green-Kubo

```
# SCRIPT VISCOSITY - SOLVENT = XXXXXX

units          real
variable       T equal 293.15  # T in K
variable       V equal vol
variable       r equal 1.0      # Pressure in atm
variable       dt equal 1.0     # timestep
variable       p equal 400      # correlation length
variable       s equal 5        # sample interval
variable       d equal $p*$s    # dump interval

# convert from LAMMPS real units to SI

variable       kB equal 1.3806504e-23  # [J/K]** Boltzmann
variable       atm2Pa equal 101325.0
variable       A2m equal 1.0e-10
variable       fs2s equal 1.0e-15
variable       convert equal
${atm2Pa}*${atm2Pa}*${fs2s}*${A2m}*${A2m}*${A2m}

# setup problem

atom_style     full
dimension      3
boundary       p p p

units          real
atom_style     full
boundary       p p p

# type of particles interaction (potential)

pair_style     lj/charmm/coul/long 8.0 12.0
pair_modify    mix arithmetic
dielectric     1.0
special_bonds  lj 0.000000 0.000000 0.500000 coul 0.000000
0.000000 0.833333
bond_style     harmonic
angle_style    harmonic
dihedral_style hybrid charmm fourier
read_data      example.data  # name of file
kspace_style   pppm 0.0001

#Dihedral Coeffs

dihedral_coeff 1 charmm          1.400000 3 0 0.0      # X CT CT X
(OS CT CT CT)
dihedral_coeff 2 charmm          0.250000 1 0 0.0      # HC CT CT
OS (OS CT CT HC)
```

Annexe C - Script LAMMPS pour la détermination de la viscosité par la méthode de Green-Kubo

```

dihedral_coeff 3 charmm          0.160000 3 0 0.0      # HC CT CT
CT (HC CT CT CT)
dihedral_coeff 4 charmm          0.150000 3 0 0.0      # HC CT CT
HC (HC CT CT HC)
dihedral_coeff 5 fourier        4 0.383000 3 0 0.100000 2 -180
0.383000 -3 0 0.100000 2 -180  # CT CT OS CT (CT CT OS CT)
dihedral_coeff 6 charmm          1.150000 3 0 0.0      # X CT OS X
(HC CT OS CT)
dihedral_coeff 7 charmm          1.400000 3 0 0.0      # X CT CT X
(CT CT CT CT)
dihedral_coeff 8 charmm          0.160000 3 0 0.0      # HC CT CT
CT (CT CT CT HC)
dihedral_coeff 9 charmm          1.400000 3 0 0.0      # X CT CT X
(CT CT CT OS)
dihedral_coeff 10 charmm         0.250000 1 0 0.0      # HC CT CT
OS (HC CT CT OS)

group          mobile union all
timestep      $"dt"
thermo        $d

# equilibration and thermalization

minimize 1.0e-4 1.0e-6 100 5000
fix relax all box/relax iso $r vmax 0.001

#-----Density calculation-----#

variable density equal density

fix          1 all npt temp $T $T 10.0 iso $r $r 350.0

## Some computes ###

compute temp all temp
compute pressure all pressure temp
compute pe_atom all pe/atom
compute pe_atom_ave all reduce ave c_pe_atom

## Export some files containing density averages over N number of
steps

fix ener1npt all ave/time 1 1000 1000      v_density file
data_file1.txt
fix ener2npt all ave/time 1 10000 10000    v_density c_temp
c_pressure c_pe_atom_ave file data_file2.txt

velocity      all create $T 188658 mom yes rot yes dist gaussian
dump          1 all atom 10000 example.dump
dump_modify   1 scale no image yes
dump          2 all custom 10000 example.veldump vx vy vz
thermo_style  custom step density etotal ke pe ebond eangle
edihed eimp evdwl e coul elong temp press vol lx ly lz
run           1200000

```

Annexe C - Script LAMMPS pour la détermination de la viscosité par la méthode de Green-Kubo

```
unfix ener1npt
unfix ener2npt

unfix 1

# Optional small NVT run to equilibrate system (shortens the total
time for viscosity)

fix          NVT all nvt temp $T $T 10 drag 0.2

# Create a file called VP to register pressure over time

fix VP all ave/time 1 1000 1000 c_pressure c_pe_atom_ave file
VP.txt

thermo_style  custom step etotal ke pe evdwl ecoutl elong temp
press vol
run          400000
unfix       NVT
unfix VP

# viscosity calculation, can be done also in NVT

fix          NVE all nve
reset_timestep 0

### Green-Kubo formula: pxy -> stress tensor for xy direction

variable     pxy equal pxy
variable     pxz equal pxz
variable     pyz equal pyz
fix          ZZ all ave/correlate $s $p $d &
            v_pxy v_pxz v_pyz type auto file Z0Zt.dat ave running
fix          SS all ave/correlate $s $p $d &
            v_pxy v_pxz v_pyz type auto file S0St.dat ave one
variable     scale equal ${convert}/${kB}*T)*V*$s*dt}
variable     v11 equal trap(f_SS[3])*scale}
variable     v22 equal trap(f_SS[4])*scale}
variable     v33 equal trap(f_SS[5])*scale}

variable     z11 equal trap(f_ZZ[3])*scale}
variable     z22 equal trap(f_ZZ[4])*scale}
variable     z33 equal trap(f_ZZ[5])*scale}

variable     v equal (v_z11+v_z22+v_z33)/3.0

fix EE all ave/time 1 1 2000 v_v11 v_v22 v_v33 v_z11 v_z22 v_z33
v_v file EE.txt

thermo_style  custom step press v_v11 v_v22 v_v33 v_z11 v_z22 v_z33
run          1200000
print        "average viscosity: $v [Pa.s] @ $T K
```