



**ECOLE NATIONALE  
POLYTECHNIQUE**  
Département de Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

# THESE DE DOCTORAT

Présentée par :

**Chérif SI-MOUSSA**

*Ingénieur d'Etat en Génie Chimique: Ecole Nationale Polytechnique, Alger*

*MPhil in Chemical Engineering: The University of Leeds, United Kingdom*

***En vue de l'obtention du titre de Doctorat en Génie Chimique***

## THÈME

# MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES A PRESSIONS ELEVEES PAR LES RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS

Soutenue le 24 janvier 2010 devant le jury composé de :

<b>M. Chems Eddine CHITOUR</b>	<b>Professeur, ENP, Alger</b>	<b>Président</b>
<b>M. Ahmed AIT KACI</b>	<b>Professeur, USTHB, Alger</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. El Hadi BENYOUSSEF</b>	<b>Professeur, ENP, Alger</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. Mohamed Nadjib BOUAZIZ</b>	<b>Maître de Conférences (A), Université de Médéa</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>me</sup> Ratiba DERRICHE</b>	<b>Professeur, ENP, Alger</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M. Salah HANINI</b>	<b>Professeur, Université de Médéa</b>	<b>Codirecteur de thèse</b>

*Dédicaces*

*A la mémoire de mes chers parents,*

*A ma femme,*

*A mes enfants : Abderrahim, Mohamed Nabil et Amira,*

*A ma famille et ma belle famille,*

*A tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.*

*Chérif.*

## *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, dirigé par Monsieur le Professeur **Chems Eddine CHITOUR** que je remercie pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements au Professeur **Chems Eddine CHITOUR** de l'ENP, pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Mes plus vifs remerciements iront également à Messieurs les membres de mon jury de thèse, le Professeur **Ahmed AIT KACI** de l'USTHB, le Professeur **El Hadi BENYOUSSEF** de l'ENP et le Docteur **Mohamed Nadjib BOUAZIZ** de l'UYFM pour avoir bien voulu consacrer une partie de leur temps à examiner et rapporter ce travail.

J'exprime également mes plus sincères remerciements et ma reconnaissance envers mes deux directeurs de thèse, Madame le Professeur **Ratiba DERRICHE** de l'ENP pour sa gentillesse, sa disponibilité et ces qualités humaines et scientifiques, et Monsieur le Professeur **Salah HANINI** de l'UYFM qui, plus qu'un codirecteur de thèse, fut un réel soutien, par son implication maximale, sur tous les plans, durant ces quatre années de travail en commun.

Je présente aussi mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## Résumé

# Modélisation des Equilibres de Phases à Pressions Elevées par les Réseaux de Neurones Artificiels

Dans ce travail nous avons appliqué la modélisation neuronale aux données expérimentales de la littérature dans le but de développer et de valider des modèles pour la corrélation et la prédiction des équilibres liquide vapeur à pressions élevées et de la solubilité de composés pharmaceutiques dans le dioxyde de carbone supercritique. Pour la recherche de la topologie du réseau de neurones optimal nous avons adopté la stratégie d'essai et erreur (trial and error), suggérée par plusieurs auteurs comme étant la stratégie la plus raisonnable, avec deux critères d'arrêt : vérification d'une fonction de performance (d'erreur) fixée à priori et la capacité de généralisation du réseau de neurones. En plus de l'excellente corrélation des données expérimentales, les trois modèles neuronaux utilisés pour le calcul de l'équilibre liquide vapeur de trois systèmes de mélanges binaires {(i) : dioxyde de carbone avec six esters ; (ii) : azote avec trois alcanes ; (iii) : diéthyle carbonate avec trois cétones plus 1,4-dioxane avec deux cycloalcanes et benzène} ont montré une très bonne capacité (prédictive) d'interpolation et même d'extrapolation dans certains cas. La comparaison des erreurs de prédictions des modèles neuronaux optimisés pour les systèmes à pressions élevées (systèmes (i) et (ii)) avec celles de certaines équations d'état cubiques (*Peng Robinson*, *Soave Redlich Kwong*, *Patel Teja Valderrama*) même l'équation d'état à fondement théorique (*PC-SAFT*) à montré l'avantage des modèles neuronaux. Pour le système (iii) à basse pression la comparaison des erreurs de prédiction du modèle neuronal avec celles des modèles de coefficient d'activité (*Wilson*, *NRTL*, *UNIQUAC*, et *ASOG*) a aussi montré une nette supériorité du modèle neuronal. En ce qui concerne la modélisation de la solubilité de solutés solides dans le dioxyde de carbone supercritique, les trois modèles neuronaux utilisés pour le calcul de la solubilité des composés pharmaceutiques de trois systèmes de mélanges binaires {(i) : quatre anti-inflammatoires non stéroïdiens; (ii) : onze composés d'activité thérapeutiques différentes (sept anti-inflammatoires non stéroïdiens, deux anti-HIV et deux anti-cancers) ; (iii) : cinq statines}, ont aussi montré une très bonne corrélation des données expérimentales. Nous avons comparé ces modèles avec plusieurs équations d'état cubiques combinées avec plusieurs règles de mélange et un certain nombre de modèles basés sur la densité du solvant où les prédictions des modèles neuronaux sont nettement meilleures. L'approche neuronale utilisée dans ce travail s'avère très efficace pour les calculs des équilibres de phases d'une manière simple, fiable et robuste. Elle constitue ainsi une alternative crédible aux modèles classiques du moins pour le non expert dans le choix du modèle approprié pour un mélange dans un domaine de pression et de température donnés.

**Mots Clés :** Réseau de neurones artificiels ; équilibre liquide vapeur, solubilité, fluide supercritique, équations d'état, modèles basés sur la densité du solvant.

**Abstract****Modeling of High Pressure Phase Equilibria using Artificial Neural Networks**

Artificial neural networks are applied to literature data, related to binary mixtures vapor liquid equilibrium (*VLE*) and solid solutes solubility in supercritical carbon dioxide (*scCO*<sub>2</sub>), to develop and validate models capable of correlating and predicting *VLE* of three systems of binary mixtures and the solubility three systems of solid drugs in *scCO*<sub>2</sub>. A feed forward, back propagation network is used. The network is systematically trained with two third of the data set and validated with the remaining one third data points. Both training and validation data sets are well distributed throughout the model space. Different combinations of network architecture and training algorithms are studied. For the search of the topology of optimal neural network we adopted a trial and error approach, as suggested by several authors as the most sensible strategy, with two stopping criteria: an error performance function and the capacity of generalization of the neural network. In addition to the excellent correlation of experimental data, the three neural models used to calculate the vapor liquid equilibrium of three systems of binary mixtures {(i) carbon dioxide with six esters, (ii) nitrogen with three alkanes, (iii): diethyl carbonate with three ketones and 1,4-dioxane with two cycloalkanes and benzene} have shown a very good predictive ability for both interpolation and extrapolation. The comparison of the deviations of the optimized neural models outputs for systems at high pressure (system (i) and (ii)) with those of certain cubic equations of state (*Peng Robinson*, *Soave Redlich Kwong*, *Patel Teja Valderrama*) and even the theoretically based equation of state (*PC-SAFT*) shows a clear advantage of neural network models. For system (iii), low-pressure *VLE*, comparison of prediction errors of neural model with activity coefficient models (*Wilson*, *NRTL*, *UNIQUAC*, and *ASOG*) also showed an obvious superiority of the neural model. With regards to modelling of the solubility of solid solutes in supercritical carbon dioxide, the three neural models used to calculate the solubility of solid drugs of three systems {(i) Four non steroidal anti-inflammatory drugs (ii): eleven compounds of different therapeutic activity (seven non steroidal anti-inflammatory drugs, two anti-HIV and two anti-cancer), (iii): five statins (lowering blood cholesterol drugs)}, also showed a very good correlation of experimental data. We compared these models with several cubic equations of state combined with several mixing rules and several density based models where the predictions of neural models were much better. The neural approach used in this work has been very effective for simple, reliable and robust calculations of phase equilibria. It thus constitutes a credible alternative to conventional models at least for the non-expert in choosing the appropriate model for a given mixture in a given pressure and temperature range.

**Key words:** vapor liquid equilibrium; high pressure; artificial neural networks; supercritical carbon dioxide; solid solubility; equations of state, density based models.

## ملخص

## نمذجة توازن الأطوار تحت ضغوط عالية بواسطة الشبكات العصبونية الاصطناعية

تهدف رسالة الدكتوراة هذه إلى تطبيق الشبكات العصبونية الاصطناعية على البيانات التجريبية من التراث العلمي المنشور والخاصة بتوازن السائل والبخار تحت ضغوط عالية وبيانات تحلل الجسم الصلب في المائع فوق الحرج من أجل تطوير واختبار نماذج عصبونية اصطناعية للتمثيل والتنبؤ بتوازن السائل والبخار لثلاث أنظمة من الأمزجة الثنائية وثلاث أنظمة خاصة بتحليل مركبات صيدلانية صلبة في ثاني أكسيد الفحم فوق الحرج. تم اعتماد الشبكات العصبونية ذات التغذية الأمامية والانتشار الخلفي وتطبيق استراتيجية من أجل تحديد خصائص الشبكة العصبونية المثالية، تعتبر الأنسب، و القائمة على التقييم بالتجربة والخطأ مع اعتماد معيارين للتوقف وهما موافقة دالة خطأ مثبتة مسبقاً و قدرة الشبكة العصبونية على التعميم. زيادة على التمثيل الممتاز للبيانات التجريبية فإن النماذج العصبونية الثلاثة المطورة للتمثيل والتنبؤ بتوازن السائل والبخار لثلاث أنظمة من الأمزجة الثنائية: يتكون النظام الأول من ستة أمزجة ثنائية لثاني أكسيد الفحم مع ستة أسترات، ويتكون النظام الثاني من ثلاث أمزجة ثنائية لجزء النيتروجين مع ثلاث ألكانات، أما النظام الثالث، الخاص بتوازن السائل والبخار تحت ضغوط منخفضة، فيتكون من ثلاث أمزجة ثنائية لكاربونات ثنائي الإيثيل مع ثلاث سيتونات (الأسيتون، 2-بيتانون، 2-بنتانول) وثلاث أمزجة ثنائية ل4-ديأوكسان مع (سيكلوبنتان، سيكلوهيكران ، بنزان) قد أظهرت قدرة تنبؤ هائلة داخل وخارج مجال البيانات التجريبية. كما أن مقارنة أخطاء التنبؤ للنماذج العصبونية مع أخطاء التنبؤ لنماذج معادلات الحالة المكعبة مثل

(*Peng Robinson, Soave Redlich Kwong, Patel Teja Valderrama*) و كذا معادلة الحالة ذات الأسس النظرية *PC-SAFT*، بالنسبة للنظامين الأول و الثاني، أظهرت تفوق حلي للشبكات العصبونية الاصطناعية. أما بالنسبة للنظام الثالث فإن مقارنة أخطاء التنبؤ للنموذج العصبوني مع أخطاء التنبؤ لنماذج معامل النشاط أو نماذج طاقة *Gibbs* الإضافية قد أبدت كذلك تفوق واضح للنموذج العصبوني. فيما يخص النمذجة العصبونية الاصطناعية لخاصية تحلل مركبات صيدلانية صلبة في ثاني أكسيد الفحم فوق الحرج يتكون النظام الأول من أربعة مضادات الالتهاب الستيرويدية ويتكون النظام الثاني من إحدى عشر مركب تنقسم إلى ثلاثة أصناف: سبعة مضادات الالتهاب الستيرويدية، اثنان من المضادات للسرطان و اثنان من المضادات لفيروس فقدان المناعة المكتسب ويتكون النظام الثالث من خمس مخفضات نسبة الكوليسترول في الدم (ستاتين). هنا أيضاً لاحظنا تمثيل ممتاز ودقيق للبيانات التجريبية من طرف الشبكات العصبونية الثلاث. إضافة إلى ذلك أظهرت النماذج العصبونية الثلاث تفوق ملحوظ على نماذج دوال الحالة المكعبة و عدد من نماذج التجريبية القائمة على كثافة المذيب وهذا من خلال مقارنة أخطاء التنبؤ لخاصية تحلل المركبات الصيدلانية الصلبة في ثاني أكسيد الفحم فوق الحرج. أثبتت المقاربة المتبعة في هذه الدراسة، والتي تعتمد بجميع البيانات التجريبية لعدة أمزجة ثنائية من أجل الحصول على قاعدة بيانات كبيرة، نجاعتها في تطبيق الشبكات العصبونية الاصطناعية بطريقة سهلة، فعالة، وجديرة بالثقة، وهي بالتالي تمثل البديل الموثوق به للنماذج التقليدية على الأقل بالنسبة لغير الخبير في اختيار معادلة الحالة وقاعدة الخلط المناسبين (نظراً للعدد الكبير من معادلات الحالة وقواعد الخلط الموجودة) لنوع من المزيج في مجالات معينة من ضغط ودرجة حرارة.

**كلمات مفاتيح:** الشبكة العصبونية الاصطناعية؛ توازن بخار مع سائل، الذوبانية، مائع فوق حرج، معادلات الحالة، النماذج القائمة على كثافة المذيب.

## Table des matières

Table des matières .....	i
Abréviations .....	v
Nomenclature .....	vii
Liste des tableaux .....	ix
Liste des figures .....	xii
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. Revue critique de la littérature</b> .....	<b>4</b>
1.1.    Calcul des équilibres de phases par les équations d'état. ....	4
1.1.1.    Equilibre liquide vapeur. ....	5
1.1.2.    Equilibre solide phase supercritique. ....	7
1.1.3.    Classification des équations d'état. ....	8
1.1.3.1.    Les équations de type van der Waals. ....	8
1.1.3.2.    Equations basées sur la théorie moléculaire .....	12
1.1.4.    Règles de mélange .....	14
1.1.5.    Revue des travaux de modélisation par les équations d'état des équilibres liquide vapeur à pressions élevées .....	15
1.2.    Les modèles basés sur la densité du solvant. ....	18
1.2.1.    Modèle de Chrastil. ....	18
1.2.2.    Modèle de Ziger et Eckert. ....	19
1.2.3.    Modèle d'Adachi et Lu. ....	19
1.2.4.    Modèle de del Valle et Aguilira. ....	20
1.2.5.    Modèle de Kumar et Johnston .....	20
1.2.6.    Modèle de Bartle. ....	20
1.2.7.    Modèle de Yu ..	21
1.2.8.    Modèle de Gordillo .....	21
1.2.9.    Modèle de Mendez-Santiago et Teja .....	22
1.2.10.    Modèle de Jouyban .....	22
1.2.11.    Modèle de Sauceau. ....	23
1.2.12.    Modèle de Ferri .....	23
1.2.13.    Modèle de Sparks .....	24
1.3.    Revue des travaux de modélisation des équilibres solide vapeur à pressions élevées. ....	25
1.3.1.    Modélisation par les équations d'état .....	25
1.3.2.    Modélisation par les modèles basés sur la densité du solvant .....	27
1.4.    Revue des travaux de modélisation des équilibres de phases par les réseaux de neurones artificiels .....	32
1.5.    Conclusions .....	36

<b>Chapitre 2. Calcul des équilibres liquide vapeur et de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques par les équations d'état.</b>	39
2.1. Introduction.	39
2.2. Potentiel chimique et critère d'équilibre de phases.	40
2.3. Calcul de fugacités et de coefficients de fugacité.	41
2.3.1. Fugacité de corps pur.	41
2.3.2. Fugacité des mélanges.	42
2.4. Approche de calcul des équilibres de phases	42
2.4.1. L'approche dissymétrique.	43
2.4.2. L'approche symétrique.	44
2.5. Calcul des équilibres liquide vapeur : mise en équations et algorithmes.	44
2.6. Calcul de la solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques.	48
2.7. Equation d'état de Peng et Robinson.	50
2.8. Equation d'état PC-SAFT.	52
2.9. Règles de mélange	60
2.9.1. Règle de mélange classique de van der Waals.	60
2.9.2. Règle de mélange de Kwak et Mansoori.	61
2.9.3. Règle de mélange de Mukhopadhyay et Rao.	61
2.9.4. Règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid.	62
2.9.5. Règle de mélange d'Adachi et Sugie.	62
2.9.6. Règle de mélange de Stryjek et Vera.	63
2.9.7. Règle de mélange de Mathias-Klotz-Prausnitz.	63
2.9.8. Règle de mélange avec les grandeurs d'excès	63
2.10. Corrélation des données expérimentales des équilibres de phases.	64
2.10.1. Fonctions objectives	67
2.10.2. Algorithmes de minimisation de la fonction objective.	68
2.11. Conclusion	70
<b>Chapitre 3. Modélisation des équilibres de phase par les réseaux de neurones artificiels</b>	71
3.1. Introduction.	71
3.2. Notions fondamentales sur les réseaux de neurones artificiels	71
3.2.1. Analogie entre neurone biologique et neurone artificiel.	71
3.2.2. Concept du réseau de neurones de type feedforward	74
3.2.3. Fonctions d'activation.	75
3.2.4. Architecture des réseaux de neurones artificiels.	77
3.2.4.1. Les réseaux de neurones à fonctions radiales de base.	77
3.2.4.2. Les réseaux compétitifs ou cartes auto organisatrices.	79
3.2.4.3. Les réseaux récurrents.	81
3.2.5. Sélection d'un réseau de neurones artificiel.	83
3.2.5.1. Sélection du type de réseau.	83
3.2.5.2. Sélection de la structure du réseau.	84
3.2.5.3. Sélection de la fonction d'activation.	85
3.2.5.4. Sélection de l'algorithme d'apprentissage.	86



3.3.	Modélisation des équilibres de phases par les RNA. ....	90
3.3.1.	Recueil des données. ....	90
3.3.2.	Sélection des variables d'entrées et de sorties. ....	91
3.3.3.	Normalisation et traitement des données. ....	92
3.3.4.	Choix des paramètres de RNA. ....	92
3.3.4.1.	Type du réseau. ....	92
3.3.4.2.	Nombre de couches caches. ....	93
3.3.4.3.	Algorithme d'apprentissage. ....	93
3.3.4.4.	Fonction d'activation. ....	94
3.3.4.5.	Nombre d'itération. ....	94
3.3.5.	Apprentissage. ....	94
3.3.6.	Validation ou Généralisation. ....	94
3.3.7.	Analyse et Comparaison. ....	94
3.4.	Conclusion. ....	95

**Chapitre 4. Contributions à la modélisation neuronale des équilibres liquide vapeur des mélanges binaires. .... 96**

4.1.	Introduction. ....	96
4.2.	Modélisation neuronale des équilibres liquide vapeur à pressions élevées. ....	96
4.2.1.	Modélisation d'un système CO <sub>2</sub> -esters. ....	97
4.2.1.1.	Recueil et sélection des données expérimentales. ....	97
4.2.1.2.	Normalisation des données. ....	98
4.2.1.3.	Choix des paramètres du RNA. ....	99
4.2.1.4.	Validation. ....	100
4.2.1.5.	Analyse et comparaison. ....	102
4.2.2.	Modélisation d'un système N <sub>2</sub> -n-alcanes. ....	113
4.2.2.1.	Recueil et sélection des données expérimentales. ....	113
4.2.2.2.	Normalisation des données. ....	114
4.2.2.3.	Choix des paramètres du RNA. ....	114
4.2.2.4.	Validation. ....	114
4.2.2.5.	Analyse et comparaison. ....	117
4.3.	Modélisation des équilibres liquides vapeur à basses pressions. ....	127
4.3.1.	Recueil et sélection des données expérimentales. ....	127
4.3.2.	Normalisation des données. ....	128
4.3.3.	Choix des paramètres du RNA. ....	129
4.3.4.	Validation. ....	130
4.3.5.	Analyse et comparaison. ....	132
4.4.	Conclusion. ....	137

<b>Chapitre 5. Contributions à la modélisation de la solubilité de solutés solides dans le dioxyde de carbone supercritique . . . . .</b>	<b>138</b>
5.1. Introduction. . . . .	138
5.2. Modélisation d'un système de quatre anti-inflammatoires non stéroïdiens. . . . .	138
5.2.1. Modélisation par réseaux de neurones artificiels. . . . .	139
5.2.1.1. Recueil et sélection des données. . . . .	139
5.2.1.2. Normalisation. . . . .	139
5.2.1.3. Choix des paramètres du réseau et apprentissage. . . . .	141
5.2.1.4. Validation. . . . .	144
5.2.2. Comparaison avec la modélisation par équations d'état . . . . .	148
5.3. Modélisation d'un système de onze composés pharmaceutiques de différents effets thérapeutiques . . . . .	149
5.3.1. Modélisation neuronale. . . . .	150
5.3.1.1. Recueil et sélection des données . . . . .	150
5.3.1.2. Normalisation. . . . .	151
5.3.1.3. Choix des paramètres du réseau et apprentissage. . . . .	152
5.3.1.4. Validation . . . . .	153
5.3.2. Modélisation par les modèles semi empiriques . . . . .	153
5.3.3. Comparaison . . . . .	154
5.4. Modélisation d'un système de cinq statines. . . . .	160
5.4.1. Modélisation neuronale. . . . .	160
5.4.1.1. Recueil et sélection des données. . . . .	160
5.4.1.2. Normalisation. . . . .	161
5.4.1.3. Choix des paramètres du réseaux et apprentissage . . . . .	163
5.4.1.4. Validation . . . . .	164
5.4.2. Modélisation par l'équation d'état cubique de PR . . . . .	166
5.4.3. Modélisation par les modèles semi empiriques . . . . .	167
5.4.4. Comparaison . . . . .	168
5.5. Conclusion . . . . .	177
<b>Conclusion générale. . . . .</b>	<b>179</b>
<b>Références bibliographiques . . . . .</b>	<b>182</b>
<b>Annexes . . . . .</b>	<b>194</b>

Liste des Abréviations

Abréviation	Signification
AC	Anti-Cancer
AHIV	Anti-HIV
AINS	Anti-Inflammatoire Non Stéroïdien
AL	Modèle basé sur la densité d'Adachi et Lu
APACT	Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory
AS	Règle de mélange d'Adachi et Sugie
AV	Atorvastatine
BACK	Equation d'état de Boublik-Alder-Chen-Kreglewski
BR	Modèle basé sur la densité de Bartle et al.
BWR	Equation d'état de Benedict-Webb-Rubin
CF	Christoforakos-Franck
CH	Modèle basé sur la densité de Chrasil
CO <sub>2</sub> SC	Dioxyde de carbone supercritique
CPA	Equation d'état de Cubic Plus Association
CSSRK	Equation d'état de Carnahan-Starling-Soave-Redlich-Kwong
CSvdW	Carnahan-Starling-van der Waals
DEC	Carbonate de diéthyle
dVA	Modèle de del Vella et Aguirela
EAM	Erreur Absolue Moyenne
EdE	Equation d'Etat
ELV	Equilibre Liquide Vapeur
ERAM	Erreur Relative Absolue Moyenne
FFNN	Feed Forward Neural Network
FV	Fluvastatine
GCA	Group Contribution avec Association (équation d'état)
HCBvdW	Equation d'état de Hard Convex Body Van der Waals
HF	Equation d'état de Heilig-Franck
HS-SAFT	Equation d'état de Hard Sphere Statistical Associating Fluid Theory
HV	Règle de mélange Huron et Vidal
JB	Modèle basé sur la densité de Jouyban et al.
KJ	Modèle basé sur la densité de Kumar et Johnston
KM	Règle de mélange Kwak-Mansoori
LJ-SAFT	Lennard-Jones Statistical Associating Fluid Theory
LV	Lovastatine
MKP	Règle de mélange Mathias, Klotz et Prausnitz
MLP	Multi Layer Perceptron
MLR	Régression Linéaire Multiple
MPR	Règle de mélange Mukhopadhyay et Rao
MQR	Régression Quadratique Multiple
MT	Modèle basé sur la densité de Mendez-Santiago et Teja
PACT	Equation d'état Perturbed Anisotropic Chain Theory
PC-SAFT	Equation d'état Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
PGR	Règle de mélange Panagiotopoulos et Reid
PHCT	Equation d'état Perturbed Hard Chain Theory
PHSC	Equation d'état Perturbed Hard Sphere Chain
PR	Equation d'état Peng et Robinson
PRM	Equation d'état de Peng-Robinson Modifiée
PRSV	Equation d'état de Peng-Robinson-Stryjek-Verra
PT	Equation d'état de Patel-Teja
PTV	Equation d'état de Patel, Teja et Valderrama
PZ	Equation d'état de Pazuki et al.
RBF	Radial Basis Function
RecNN	Réseaux de Neurones Récurrents
REQM	Racine de l'Erreur Quadratique Moyenne
RK	Equation d'état de Redlich-Kwong
RNA	Réseaux de Neurones Artificiels

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
RST	Regular Solution Theory
RV	Rosuvastatine
SAFT	Equation d'état de Statistical Associating Fluid Theory
SC	Supercritique
SP	Modèle basé sur la densité de Spark et al.
SPHCT	Equation d'état de Simplified Perturbed Hard Chain Theory
SRK	Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong
SRK-GD	Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong-Graboski-Daubert
SV	Règle de mélange Stryjek-Verra
TB	Equation d'état de Trebble-Bishnoi
TPT	Thermodynamic Perturbation Theory
vdW1	Règle de mélange classique de van der Waals
vdW1	Règle de mélange quadratique de van der Waals
WNN	Wavelet Neural Network
WS	Règle de mélange Wong et Sandler
ZE	Modèle basé sur la densité de Ziger et Eckert

Nomenclature et symboles

Lecture	Désignation	Unité
a	Paramètres ajustables des modèles empiriques	
$\tilde{a}$	Energie libre réduite de Helmholtz	(-)
b	Biais d'un neurone artificiel	(-)
f	fugacité	Pa
g	Fonction de distribution radiale moyenne, paramètre utilisé par l'EdE PC-SAFT	(-)
K	Constante d'équilibre	(-)
k	Constante de Boltzmann	J.K <sup>-1</sup>
k <sub>ij</sub>	Paramètre d'interaction binaire	(-)
l <sub>ij</sub>	Paramètre d'interaction binaire	(-)
m	Nombre de segment	(-)
$\bar{m}$	Nombre de segment moyen du système	(-)
N	Nombre de points expérimentaux	(-)
NC	Nombre de composés	(-)
P	Pression	Pa
R	Constante universelle des gaz	J.Mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
R	Coefficient de corrélation	(-)
T	Température absolue	K
V	Volume molaire	M <sup>3</sup> .kilo Mole <sup>-1</sup>
w	Poids synaptique des connexions interneuronales	(-)
x	Fraction molaire d'un constituant dans une phase liquide	(-)
y	Fraction molaire d'un constituant dans une phase vapeur	(-)
Z	Coefficient de compressibilité	(-)

Lettres Grecques

Lecture	Désignation	Unité
$\alpha$	Fonction alpha dans les équations d'état cubiques	
$\alpha$	Pente de la droite du meilleur ajustement linéaire de	(-)
$\varepsilon$	Potentiel d'énergie, paramètre de corps pur utilisé par l'EdE PC-SAFT	J
$\eta$	Fraction d'empilement, (packing fraction) paramètre utilisé par l'EdE PC-SAFT	(-)
$\mu$	Potentiel chimique	
$\rho$	Masse volumique (densité)	Kg. m <sup>-3</sup>
$\rho$	Nombre total de densité de molécules, paramètre utilisé par l'EdE PC-SAFT	1/Å <sup>3</sup>
$\sigma$	Diamètre de segment, paramètre de corps pur utilisé par l'EdE PC-SAFT	Å
$\varphi$	Coefficient de fugacité	(-)
$\omega$	Facteur acentrique	(-)

**Exposants**

<b>Lecture</b>	<b>Désignation</b>
assoc	Association
attr	Contribution due aux forces d'attraction
cal	Calculée
disp	Contribution aux attractions dispersives
exp	Expérimental
h	Cachée (Hidden)
hc	Contribution résiduelle de Chaîne dure (Hard Chain)
hs	Contribution résiduelle de Sphère dure (Hard Sphere)
I	Entrée (Input)
L	Liquide
O	Sortie (Output)
rep	Repulsion
res	Résiduelle
S	Solide
sat	Propriété à l'état saturé
SC	Supercritique
sub	Sublimation
V	Vapeur

**Indices**

<b>Lecture</b>	<b>Désignation</b>
c	Critique
h	Cachée (Hidden)
i	Constituent i d'un mélange ou élément i d'un vecteur
ij	Croisement de la ligne i avec la colonne j d'une matrice
j	Constituent j d'un mélange ou élément j d'un vecteur
k	Constituent k d'un mélange ou élément k d'un vecteur
<i>m</i>	Propriété de mélange

## Liste des tableaux

Numéro	Titre du tableau	Page
<b>Chapitre 1</b>		
Tableau 1.1	Améliorations du terme attractif de l'équation d'état de van der Waals	11
Tableau 1.2	Améliorations du terme de répulsion de l'équation d'état de van der Waals	12
Tableau 1.3	Avantages et inconvénients des EdE cubiques de type van der Waals	13
Tableau 1.4	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre liquide vapeur des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X	17
Tableau 1.5	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre liquide vapeur des systèmes binaires de l'azote + X	18
Tableau 1.6	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X	29
Tableau 1.7	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives à l'application des RNA pour l'estimation des propriétés physiques et les équilibres de phases.	35
<b>Chapitre 2</b>		
Tableau 2.1	Liste des équations du modèle de l'EdE de PR pour le calcul du coefficient de fugacité	51
Tableau 2.2	Matrice d'incidence pour le modèle de l'EdE de PR pour le calcul du coefficient de fugacité	51
Tableau 2.3	Liste des équations du modèle de l'EdE PC-SAFT pour le calcul du coefficient de fugacité pour les composés non associatifs	54
Tableau 2.4	Constantes universelles de l'EdE PC-SAFT.	56
Tableau 2.5a	Matrice d'incidence pour le calcul séquentiel du coefficient de fugacité du modèle de l'EdE PC-SAFT	57
Tableau 2.5b	Matrice d'incidence pour le calcul séquentiel du coefficient de fugacité du modèle de l'EdE PC-SAFT	58
Tableau 2.6	Algorithme de corrélation de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE	65
Tableau 2.7	Algorithme de corrélation de la pression de bulle de l'équilibre liquide vapeur d'un mélange multi-composant par EdE et l'approche symétrique	66
<b>Chapitre 3</b>		
Tableau 3.1	Fonctions de transfert $u_{a=f(n)}$ implantés dans MATLAB <sup>®</sup>	76
Tableau 3.2	Résumé des caractéristiques des algorithmes d'apprentissage de rétro propagation implantés dans MATLAB <sup>®</sup>	88
<b>Chapitre 4</b>		
Tableau 4.1	Source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA pour le système CO <sub>2</sub> -esters.	97
Tableau 4.2	Propriétés des corps purs utilisés dans ce travail pour le système CO <sub>2</sub> -esters	97
Tableau 4.3	Moyenne et écart-type utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données pour le système CO <sub>2</sub> -esters.	98
Tableau 4.4	Structure du RNA optimisé pour le système CO <sub>2</sub> -esters.	100
Tableau 4.5	Poids et biais du RNA optimale pour le système CO <sub>2</sub> -esters.	102
Tableau 4.6	Vecteur de régression linéaire [ $\alpha$ (pente), $\beta$ (ordonnée à l'origine), R(coefficient de corrélation)], par binaire, des deux sorties du RNA pour toute la base de données du système CO <sub>2</sub> -esters.	102
Tableau 4.7	Analyses statistiques des erreurs des deux sorties du RNA optimisé pour toute la base de données du système CO <sub>2</sub> -esters.	105
Tableau 4.8	Comparaison entre les résultats de la littérature ((Hwu et al., 2004); (Cheng et Chen, 2005)) prédits par des EdE combinées avec différentes règles de mélanges et les résultats du présent travail prédits par le RNA optimisé pour le système CO <sub>2</sub> -esters.	112
Tableau 4.9	Source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	113
Tableau 4.10	Propriétés des corps purs pour le système N <sub>2</sub> -n-alcanes	113
Tableau 4.11	Minimums et Maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données du système N <sub>2</sub> -n-alcane	114
Tableau 4.12	Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de l'ELV du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	115
Tableau 4.13	Poids et biais du RNA optimale pour les systèmes N <sub>2</sub> (1)-n-alcanes (2)	115

Tableau 4.14	Vecteur de régression linéaire [ $\alpha$ (pente), $\beta$ (ordonnée à l'origine), R(coefficient de corrélation)], par binaire, des deux sorties du RNA pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	118
Tableau 4.15	Analyses statistiques des erreurs des deux sorties du RNA optimisé pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	118
Tableau 4.16	Comparaison de la racine de l'erreur quadratique moyenne des prédictions de l'ELV du système N <sub>2</sub> -n-alcanes obtenues par les EdE de PR et de PC-SAFT et par le RNA optimisé.	119
Tableau 4.17	Source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA pour le système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène à basse pression.	128
Tableau 4.18	Propriétés critiques et facteur acentrique des corps purs utilisés pour le système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène à basse pression.	128
Tableau 4.19	Moyenne et écart-type utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données pour le système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène à basse pression.	128
Tableau 4.20	Structure du RNA optimisé pour le système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.	129
Tableau 4.21	Poids et biais du RNA optimisé pour le système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.	130
Tableau 4.22	Vecteur de régression linéaire, par binaire, des deux sorties du RNA en fonction des sorites cibles pour toute la base de données du système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.	132
Tableau 4.23	Analyses statistiques des erreurs des deux sorties du RNA optimisé pour toute la base de données du système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.	132
Tableau 4.24	Comparaison, en terme de l'EAM de la température de bulle et de la fraction molaire du 1,4-dioxane, entre les résultats de la littérature (Romero et al. (2005)) obtenus par les EdE et les modèles de coefficient d'activité et ceux obtenus par le modèle neuronal.	133
Tableau 4.25	Comparaison, en terme de la REQM de la température de bulle et de la fraction molaire du DEC, entre les résultats de la littérature (Pereiro et al. (2005)) obtenus par les modèles de coefficient d'activité et ceux obtenus par le modèle neuronal.	133
<b>Chapitre 5</b>		
Tableau 5.1	Source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA du système de quatre AINS-CO <sub>2</sub> SC.	140
Tableau 5.2	Propriétés des corps purs utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA du système de quatre AINS-CO <sub>2</sub> SC.	141
Tableau 5.3	Moyenne et écart-type utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données du système de quatre AINS-CO <sub>2</sub> SC.	141
Tableau 5.4	Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de la solubilité des solutés solides du système de quatre AINS-CO <sub>2</sub> SC.	141
Tableau 5.5	Matrices des poids synaptiques et vecteurs des biais du RNA optimisé pour le système de quatre AINS-CO <sub>2</sub> SC.	142
Tableau 5.6	Analyse statistique des erreurs et du vecteur de régression linéaire entre la solubilité prédite par le RNA et la solubilité expérimentale de toute la base de données par binaire du système de quatre AINS-CO <sub>2</sub> SC.	144
Tableau 5.7	Comparaison entre les meilleures ERAM (%) obtenues par quelques EdE cubiques et celles obtenues par le RNA optimisé pour les 03 ensembles des données de la solubilité du flurbiprofène dans le CO <sub>2</sub> SC.	148
Tableau 5.7 bis	Comparaison entre les meilleures ERAM (%) obtenues par quelques EdE cubiques et celles obtenues par le RNA optimisé pour la solubilité du Naproxène dans le CO <sub>2</sub> SC.	148
Tableau 5.8	Comparaison entre les meilleures ERAM (%) obtenues par quelques EdE cubiques et celles obtenues par le RNA optimisé pour la solubilité de l'Ibuprofène dans le CO <sub>2</sub> SC.	149
Tableau 5.9	Comparaison entre les meilleures ERAM (%) obtenues par quelques EdE cubiques et celles obtenues par le RNA optimisé pour la solubilité du Kétoprofène dans le CO <sub>2</sub> SC.	149
Tableau 5.10	Sources et domaines des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC.	151
Tableau 5.11	Propriétés des corps purs du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC calculées par le programme PE (Pfohl et al. (1998))	152
Tableau 5.12	Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de la solubilité des solutés solides du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC.	152
Tableau 5.13	Résultats de l'ajustement des paramètres des modèles basé sur la densité du solvant et comparaison des ERAM (%) obtenues par ces modèles et celles obtenues par les RNA pour le système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC.	155



**Liste des tableaux**

Tableau 5.14	Sources et domaines des données utilisées pour la modélisation par RNA, par EdE et par les modèles à base de densité du système de cinq statines-CO <sub>2</sub> SC (Hojjati et al. (2007)).	162
Tableau 5.15	Propriétés des corps purs utilisées pour la modélisation par RNA et par EdE du système de cinq statines-CO <sub>2</sub> SC.	163
Tableau 5.16	Minimums et Maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données pour la modélisation par RNA du système de cinq statines-CO <sub>2</sub> SC.	163
Tableau 5.17	Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de la solubilité du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	163
Tableau 5.18	Pressions de sublimations ajustées à partir des données de solubilités en utilisant l'EdE de PR et la règle de mélange classique vdW1 pour le système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	167
Tableau 5.19	Paramètres ajustés du modèle de la pression de sublimation $\ln P^{sub} (bar) = A - B/T(K)$	167
Tableau 5.20	ERAM (%) et paramètres d'interaction binaires ajustées à partir des données de solubilités en utilisant l'EdE de PR et la règle de mélange classique vdW1 pour le système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	167
Tableau 5.21	Résultats de l'ajustement des paramètres des modèles basés sur la densité du solvant et comparaison des ERAM (%) obtenues par ces modèles, de l'EdE PR-vdW1 et celles obtenues par les RNA pour le système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	169
	<b>Annexe A2</b>	
Tableau A2.1	Matrices des poids synaptiques et vecteurs des biais du RNA optimisé du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC.	199
	<b>Annexe A3</b>	
Tableau A3.1	Matrices des poids synaptiques et vecteurs des biais du RNA optimisé du système de cinq statines-CO <sub>2</sub> SC.	202

Liste des figures

Figure	Titre de la figure	Page
<b>Chapitre 1</b>		
Figure 1.1	Classification des différents types d'EdE, avec un choix des équations pour chaque groupe. Dans cette classification, les EdE de van der Waals ont ces équations cubiques et non cubique qui considèrent le facteur de compressibilité comme deux contributions $Z = Z^{rep} + Z^{att}$ .	9
Figure 1.2	Arbre des équations d'état montrant leurs différentes interrelations	10
<b>Chapitre 2</b>		
Figure 2.1	Organigramme de calcul de la température de bulle par les EdE.	46
Figure 2.2	Organigramme de calcul de la pression de bulle par les EdE.	46
Figure 2.3	Organigramme de calcul de la température de rosée par les EdE.	47
Figure 2.4	Organigramme de calcul de la pression de rosée par les EdE.	47
Figure 2.5	Diagramme PT d'une substance pure.	48
Figure 2.6	Organigramme de calcul de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE.	49
<b>Chapitre 3</b>		
Figure 3.1	Schéma d'un neurone biologique.	72
Figure 3.2	Schéma d'un neurone artificiel.	73
Figure 3.3	Schéma de comparaison entre un neurone biologique et un neurone artificiel.	73
Figure 3.4	Réseau de neurones artificiels de type feedforward.	74
Figure 3.5	Schéma d'un neurone de fonction radiale de base.	77
Figure 3.6	Schéma de l'implantation MATLAB du réseau de neurones de fonction radiale de base.	78
Figure 3.7	Schéma de l'implantation MATLAB d'un réseau de neurones probabiliste.	78
Figure 3.8	Schéma de l'implantation MATLAB d'un réseau de neurones à régression généralisée.	79
Figure 3.9	Schéma de l'implantation MATLAB d'un réseau de neurones compétitifs ou réseau de Kohonen.	79
Figure 3.10	Schéma de l'implantation MATLAB d'un réseau de carte auto organisatrice.	80
Figure 3.11	Schéma de l'implantation MATLAB d'un réseau LVQ.	81
Figure 3.12	Schéma de l'implantation MATLAB du réseau récurrent d'Elman.	82
Figure 3.13	Schéma de l'implantation MATLAB du réseau récurrent de Hopfield.	83
Figure 3.14	Etapes de la procédure de modélisation neuronale des équilibres de phases	91
<b>Chapitre 4</b>		
Figure 4.1	Perceptron multicouche pour la modélisation de la pression de bulle et la composition de la phase vapeur de l'équilibre liquide vapeur d'un système de mélanges binaires.	99
Figure 4.2	Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour la phase de validation pour le système CO <sub>2</sub> -esters.	101
Figure 4.3	Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans la phase vapeur calculée par le RNA optimisé avec la fraction molaire expérimentale pour la phase de validation pour le système CO <sub>2</sub> -esters.	101
Figure 4.4	Courbe de régression linéaire de la pression calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système CO <sub>2</sub> -esters.	103
Figure 4.5	Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans la phase vapeur calculée par le RNA optimisé avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système CO <sub>2</sub> -esters.	104
Figure 4.6	Diagramme de phase P-x-y du binaire CO <sub>2</sub> (1)-décanoate d'éthyle(2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).	105
Figure 4.7	Diagramme de phase P-x-y du binaire CO <sub>2</sub> (1)-hexanoate d'éthyle (2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).	105

Figure 4.8	Diagramme de phase P-x-y du binaire CO <sub>2</sub> (1)-octanoate d'éthyle (2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).	106
Figure 4.9	Diagramme de phase P-x-y du binaire CO <sub>2</sub> (1)-carbonate de diéthyle (2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA).	106
Figure 4.10	Diagramme de phase P-x-y du binaire CO <sub>2</sub> (1)- butanoate d'éthyle (2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA).	107
Figure 4.11	Diagramme de phase P-x-y du binaire CO <sub>2</sub> (1)- acétate d'isopropyle (2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA).	107
Figure 4.12	La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans la phase liquide du binaire CO <sub>2</sub> (1)-décanoate d'éthyle(2) à différentes températures (Exp: ((Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).	108
Figure 4.13	La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans la phase liquide du binaire CO <sub>2</sub> (1)-hexanoate d'éthyle(2) à différentes températures (Exp: ((Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).	108
Figure 4.14	La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans la phase liquide du binaire CO <sub>2</sub> (1)-octanoate d'éthyle(2) à différentes températures (Exp: ((Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).	109
Figure 4.15	La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans la phase liquide du binaire CO <sub>2</sub> (1)-carbonate de diéthyle (2) à différentes températures (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA)	109
Figure 4.16	La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans la phase liquide du binaire CO <sub>2</sub> (1)- butanoate d'éthyle (2) à différentes températures (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA)	110
Figure 4.17	La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans la phase liquide du binaire CO <sub>2</sub> (1)- acétate d'isopropyle (2) à différentes températures (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA).	110
Figure 4.18	Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour la phase de validation pour le système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	117
Figure 4.19	Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans la phase vapeur calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour la phase de validation pour le système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	117
Figure 4.20	Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par l'EdE de PR-vdW1 avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	119
Figure 4.21	Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par l'EdE de PR-vdW2 avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	120
Figure 4.22	Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par l'EdE de PR-AS avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	120
Figure 4.23	Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par l'EdE de PC-SAFT avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	121
Figure 4.24	Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	121
Figure 4.25	Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de N <sub>2</sub> dans la phase calculée par l'EdE de PR-vdW1 avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	122
Figure 4.26	Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de N <sub>2</sub> dans la phase calculée par l'EdE de PR-vdW2 avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	122
Figure 4.27	Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de N <sub>2</sub> dans la phase calculée par l'EdE de PR-AS avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	123
Figure 4.28	Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de N <sub>2</sub> dans la phase calculée par l'EdE de PC-SAFT avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	123

Figure 4.29	Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de N <sub>2</sub> dans la phase calculée par le RNA optimisé avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système N <sub>2</sub> -n-alcanes.	124
Figure 4.30	Diagramme de phase P-x-y du binaire N <sub>2</sub> (1)- n-nonane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2007), ligne continue: PR-vdW1, $k_{ij}=0.1570$ ).	125
Figure 4.31	Diagramme de phase P-x-y du binaire N <sub>2</sub> (1)- n-nonane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2007), ligne continue: PR-vdW2, $k_{ij}=0.2060$ , $l_{ij}=-0.0530$ ).	125
Figure 4.32	Diagramme de phase P-x-y du binaire N <sub>2</sub> (1)- n-nonane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2007), ligne continue: PR-AS, $k_{ij}=0.1648$ , $l_{ij}=-0.0223$ , $\lambda_{ij}=-0.0594$ ).	126
Figure 4.33	Diagramme de phase P-x-y du binaire N <sub>2</sub> (1)- n-nonane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2007), ligne continue: PC-SAFT, $k_{ij}=0.1318$ ).	126
Figure 4.34	Diagramme de phase P-x-y du binaire N <sub>2</sub> (1)- n-nonane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2007), ligne continue: RNA, ligne discontinue: isothermes prédites par RNA).	127
Figure 4.35	Perceptron multicouche pour la modélisation de la température de bulle et la composition de la phase vapeur de l'équilibre liquide vapeur d'un système de mélanges binaires différents.	129
Figure 4.36	Courbe de régression linéaire de la température de bulle calculée par le RNA optimisé avec la température cible pour la phase de validation du système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.	131
Figure 4.37	Courbe de régression linéaire de la fraction molaire du composé 1 calculée par le RNA optimisé avec la fraction molaire cible pour la phase de validation du système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.	131
Figure 4.38	Diagramme T-x-y du binaire DEC(1) + acétone(2): (●,○) exp à 101.3 kPa; (Pereiro et al. (2005)), (□) RNA.	134
Figure 4.39	Diagramme T-x-y du binaire DEC(1) +2-butanone(2): (●,○) exp à 101.3 kPa; (Pereiro et al. (2005)), (□) RNA.	134
Figure 4.40	Diagramme T-x-y du binaire DEC(1) +2-pentanone(2): (●,○) exp à 101.3 kPa; (Pereiro et al. (2005)), (□) RNA.	135
Figure 4.41	Diagramme T-x-y du binaire 1,4-dioxane(1) +cyclohexane (2) :(●,○) exp à 40 kPa; (■,□)exp à 66.6 kPa; (◆,◇)exp à 101.3 kPa; (Romero et al. (2005)), (□) RNA.	135
Figure 4.42	Diagramme T-x-y du binaire 1,4-dioxane(1) +cyclopentane (2) :(●,○) exp à 40 kPa; (■,□)exp à 66.6 kPa; (◆,◇)exp à 101.3 kPa; (Romero et al. (2005)), (□) RNA.	136
Figure 4.43	Diagramme T-x-y du binaire 1,4-dioxane (1) +benzène (2) :(●,○) exp à 40 kPa; (■,□)exp à 66.6 kPa; (◆,◇)exp à 101.3 kPa; (Romero et al. (2005)), (□) RNA.	136
<b>Chapitre 5</b>		
Figure 5.1	Structures chimiques des molécules des AINS (Kétoprofène, Naproxène, Ibuprofène et Flurbiprofène)	140
Figure 5.2	Perception multicouche pour la corrélation de la solubilité de solutés solides dans une phase supercritique.	142
Figure 5.3	Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour la phase de validation du système de quatre AINS-CO <sub>2</sub> SC.	143
Figure 5.4	Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de quatre AINS-CO <sub>2</sub> SC.	143
Figure 5.5	Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Duarte et al. (2004)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Flurbiprofène (ensemble 1) -CO <sub>2</sub> SC.	145
Figure 5.6	Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Duarte et al. (2004)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Flurbiprofène (ensemble 2) -CO <sub>2</sub> SC.	145
Figure 5.7	Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Duarte et al. (2004)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Flurbiprofène (ensemble 3) -CO <sub>2</sub> SC.	146
Figure 5.8	Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Ting et al. (1993)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Naproxène -CO <sub>2</sub> SC.	146
Figure 5.9	Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Charoenchaitrakool et al. (2000)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Ibuprofène -CO <sub>2</sub> SC.	147

Figure 5.10	Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Stassi et al. (2000)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Kétoprofène -CO <sub>2</sub> SC.	147
Figure 5.11	Structures chimiques des molécules des AINS (Nabumétone, Phénylbutazone et Salicylamide)	150
Figure 5.12	Structures chimiques des molécules des anti-cancers (Thymidine et 5-fluorouracil)	150
Figure 5.13	Structures chimiques des molécules anti-HIV (Azodicarbonamide et 2-Phenyl-4H-1,3-benzoxazin-one)	150
Figure 5.14	Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour la phase de validation du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC.	153
Figure 5.15	Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le modèle de BR avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC.	156
Figure 5.16	Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le modèle de CH avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC.	157
Figure 5.17	Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le modèle de KJ avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC.	157
Figure 5.18	Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le modèle de MT avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC.	158
Figure 5.19	Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le modèle de RNA optimisé avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO <sub>2</sub> SC.	158
Figure 5.20	Comparaison entre l'isotherme de solubilité expérimentale et celles calculées par le modèle de RNA et les modèles à base de densité du solvant du binaire CO <sub>2</sub> (1)-Azodicarbonamide (2) à 318K.	159
Figure 5.21	Comparaison entre l'isotherme de solubilité expérimentale et celles calculées par le modèle de RNA et les modèles à base de densité du solvant du binaire CO <sub>2</sub> (1)-Phénylbutazone (2) à 328K.	159
Figure 5.22	Comparaison entre l'isotherme de solubilité expérimentale et celles calculées par le modèle de RNA et les modèles à base de densité du solvant du binaire CO <sub>2</sub> (1)-Phénylbutazone (2) à 328K.	160
Figure 5.23	Structures chimiques des cinq statines.	161
Figure 5.24	Perception multicouche pour la corrélation de la solubilité du système de cinq statines-CO <sub>2</sub> SC.	162
Figure 5.25	Courbe de régression linéaire de la solubilité en fraction molaire calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour la phase de validation du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	164
Figure 5.26	Courbe de régression linéaire de la solubilité en g/litre calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour la phase de validation du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	165
Figure 5.27	Courbe de régression linéaire de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC. (a) solubilité en fraction molaire. (b) solubilité en g/l.	165
Figure 5.28	Tracés de $T \ln(y_2^{cal} P) - a_2 T$ en fonction de la densité de CO <sub>2</sub> pour les cinq statines en se basant sur le modèle à base de densité de MT. Symboles vides : points calculés par RNA aux T et P expérimentales; symboles pleins : points interpolés par RNA à trois différentes isothermes; la ligne continue est la droite $a_0 + a_1 \rho_1$ du modèle de MT.	166
Figure 5.29	Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	170
Figure 5.30	Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de BR avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	170
Figure 5.31	Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de MT avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	171

Figure 5.32	Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de JB avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	171
Figure 5.33	Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de KJ avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	172
Figure 5.34	Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de CH avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	172
Figure 5.35	Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de l'EdE de PR-vdW1 avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO <sub>2</sub> SC.	173
Figure 5.36	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO <sub>2</sub> SC et celles calculées par le modèle neuronal.	174
Figure 5.37	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO <sub>2</sub> SC et celles calculées par le modèle de BR.	174
Figure 5.38	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO <sub>2</sub> SC et celles calculées par le modèle de MT.	175
Figure 5.39	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO <sub>2</sub> SC et celles calculées par le modèle de JB.	175
Figure 5.40	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO <sub>2</sub> SC et celles calculées par le modèle de CH.	176
Figure 5.41	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO <sub>2</sub> SC et celles calculées par le modèle de KJ.	176
Figure 5.42	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO <sub>2</sub> SC et celles calculées par le modèle de PR-vdW1.	177
<b>Annexe A1</b>		
Figure A1.1	Diagramme de phase P-x-y du binaire N2 (1)- n-pentane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2006), ligne continue: PR-vdW1, kij=0.0663).	194
Figure A1.2	Diagramme de phase P-x-y du binaire N2 (1)- n-pentane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2006), ligne continue: PR-vdW2, kij=0.1082, lij=-0.0320).	194
Figure A1.3	Diagramme de phase P-x-y du binaire N2 (1)- n-pentane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2006), ligne continue: PR-AS, kij=0.1209, lij=-0.0371, λij=-0.0105).	195
Figure A1.4	Diagramme de phase P-x-y du binaire N2 (1)- n-pentane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2006), ligne continue: PC-SAFT, kij=0.0903).	195
Figure A1.5	Diagramme de phase P-x-y du binaire N2 (1)- n-pentane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2006), ligne continue: RNA, ligne discontinue: isotherme prédite par RNA).	196
Figure A1.6	Diagramme de phase P-x-y du binaire N2 (1)- n-heptane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Garcia-Sánchez et al. (2007), ligne continue: PR-vdW1, kij=0.0961).	196
Figure A1.7	Diagramme de phase P-x-y du binaire N2 (1)- n-heptane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Garcia-Sánchez et al. (2007), ligne continue: PR-vdW2, kij=0.1341, lij=-0.0282).	197
Figure A1.8	Diagramme de phase P-x-y du binaire N2 (1)- n-heptane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Garcia-Sánchez et al. (2007), ligne continue: PR-AS, kij=0.1365, lij=-0.0317, λij=-0.0152).	197
Figure A1.9	Diagramme de phase P-x-y du binaire N2 (1)- n-heptane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Garcia-Sánchez et al. (2007), ligne continue: PC-SAFT, kij=0.1024).	198
Figure A1.10	Diagramme de phase P-x-y du binaire N2 (1)- n-heptane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Garcia-Sánchez et al. (2007), ligne continue: RNA, ligne discontinue: isotherme prédite par RNA).	198

<b>Annexe A3</b>		
Figure A3.1	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle neuronal.	203
Figure A3.2	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de BR.	204
Figure A3.3	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de MT.	204
Figure A3.4	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de JB.	205
Figure A3.5	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle KJ.	205
Figure A3.6	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle CH.	206
Figure A3.7	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de PR-vdW1.	206
Figure A3.8	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle neuronal.	207
Figure A3.9	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de BR.	207
Figure A3.10	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de MT.	208
Figure A3.11	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de JB.	208
Figure A3.12	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de KJ.	209
Figure A3.13	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de CH.	209
Figure A3.14	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de PR-vdW1.	210
Figure A3.15	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle neuronal.	210
Figure A3.16	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de BR.	211
Figure A3.17	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de MT.	211
Figure A3.18	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de JB.	212
Figure A3.19	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de KJ.	212
Figure A3.20	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de CH.	213
Figure A3.21	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de PR-vdW1.	213
Figure A3.22	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle neuronal.	214
Figure A3.23	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de BR.	214
Figure A3.24	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de MT.	215
Figure A3.25	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de JB.	215
Figure A3.26	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de KJ.	216
Figure A3.27	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de CH.	216
Figure A3.28	Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO2SC et celles calculées par le modèle de PR-vdW1.	217

# **INTRODUCTION GENERALE**



## INTRODUCTION GENERALE

Le génie des procédés est constamment en face de défis de recherche et de développement de nouvelles technologies pour répondre d'une part aux exigences de la concurrence économique et d'autre part pour se conformer avec une législation, de plus en plus stricte, en matière de santé publique et de la protection de l'environnement. Autrement dit, des procédés "propres" hautement sélectifs, économiques et respectueux de l'environnement. Par exemple, l'industrie pharmaceutique est continuellement à la recherche de nouvelles alternatives aux procédés existants pour la synthèse et la séparation des produits pharmaceutiques. Une des technologies qui a suscité un intérêt particulier dans les deux dernières décennies est la technologie des fluides supercritiques. En plus des articles qui passent en revue le progrès de cette technologie (Lucien et Foster (2000), Marr et Gamse (2000), Hauthal (2001), Jung et Perrut (2001), Fages et al. (2003), Reverchon et Adami (2006), Brahim et Ranjbaria (2007), Pasqueli et al. (2008), Martin et Cocero (2008)), le journal des fluides supercritiques "The Journal of Supercritical Fluids", à l'occasion de son 20<sup>ème</sup> anniversaire, a réservé récemment une édition (**Volume 47, Issue 3, Pages 333-636 (January 2009)**) sur l'état de l'art et les perspectives de la technologie des fluides supercritiques (Kiran et al. (2009)). Ses applications touchent les industries agro-alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, synthèse organique, nucléaire et le traitement des déchets. En matière de procédés elle est appliquée manifestement pour l'extraction et le fractionnement, la réaction chimique, le traitement des solides, l'imprégnation, la micronisation et l'encapsulation. Ces diverses applications, connues par des acronymes, familiers maintenant dans le jargon de la technologie des fluides supercritiques, tels que SFE (Supercritical Fluid Extraction) l'extraction par fluide supercritique, RESS (Rapid Expansion Supercritical Solution) détente rapide de solution supercritique, SAS (Supercritical Anti Solvent) effet anti-solvant de fluide supercritique, ASES (Aerosol Solvent Extraction System) système d'extraction par solvant aérosol, SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical fluid) dispersion améliorée d'une solution par fluide supercritique, PGSS (Particle generation from Gas Saturated Solutions) formation de particule à partir de solution saturée de gaz, sont conduites à pressions élevées et utilisent généralement le dioxyde de carbone, pour les divers avantages qu'il possède, comme fluide supercritique (Mukhopadhyay (2000), Sun (2002)).

Ces procédés concernent très souvent la production ou le traitement de nouveaux composés. La connaissance de leurs propriétés physiques et thermodynamiques ainsi que leur comportement de phase est d'une importance fondamentale pour la synthèse, l'analyse, l'optimisation, le contrôle et l'exploitation de ces procédés. Cette connaissance implique les mesures expérimentales des différentes propriétés physiques et les équilibres de phases, l'élaboration de protocoles expérimentaux et des tests de conformité. Toutes ces procédures sont coûteuses, laborieuses et

nécessitent généralement une expertise et des équipements pas toujours disponibles. C'est ainsi que la modélisation dans le but de corrélation et/ou la prédiction des ces propriétés a été depuis longtemps et reste encore un sujet d'intérêt non seulement du point de vue purement académique mais aussi du point de vue économique et pratique.

La modélisation de ces propriétés et des équilibres de phases est réalisée à l'aide de méthodes allant des modèles purement empiriques ou semi empiriques, aux équation d'état cubiques simples telles que les équations d'état cubiques de Soave-Redlich-Kwong ou de Peng-Robinson, et passant par les équations d'état cubiques combinées avec la théorie d'association moléculaire telle que l'équation d'état de CPA (Cubic Plus Association) jusqu'aux équations d'état complexes à fondement théorique basées sur la thermodynamique statistique telles que les équations d'état SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), PC-SAFT (Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory).

L'application des équations d'état pour la modélisation des équilibres de phases, notamment les équilibres de phases à pression et à température supérieures respectivement à la pression critique et la température critique de l'un des constituants du mélange (par exemple le fluide supercritique utilisé dans un des procédés de la technologie supercritique cités plus haut) fait intervenir, à travers l'utilisation de règles de mélange, la régression ou l'ajustement de paramètres d'interactions binaires à partir des données expérimentales dans le but d'améliorer les prédictions obtenues par ces équations d'état. D'autre part, l'utilisation des équations d'état pour les mélanges est basée sur la connaissance des propriétés des corps purs qui ne sont pas toujours disponibles pour les nouveaux composés, comme les biomolécules ou les produits pharmaceutiques, et doivent donc être estimées par des méthodes de contribution de groupes. Ceci engendre un facteur supplémentaire d'incertitudes aux prédictions obtenues, dues essentiellement à la sensibilité de ces méthodes à ces paramètres de corps purs, et fait en sorte que les prédictions ne soient pas toujours au niveau de précision requis. Enfin le grand nombre des équations d'état et les règles de mélange qui existent dans la littérature est la raison pour que leur application soit loin d'être une tâche sûre et facile.

D'autre part la révolution de l'informatique et le développement de nouvelles méthodes de calcul numérique basé sur l'intelligence artificielle et les sciences cognitives ont donné naissance durant les dernières décennies à de nouvelles méthodes de calcul et de modélisation telles que les réseaux de neurones artificiels (RNA), les systèmes experts, les algorithmes génétiques et la logique floue. Le livre d'Engelbrecht (2007) dans sa deuxième édition présente une excellente introduction de ces techniques sous l'égide de l'intelligence computationnelle. L'efficacité, la fiabilité et la robustesse de ces méthodes ont été démontrées par leurs nombreuses applications dans les différentes disciplines de sciences et d'ingénierie. Himmelblau (2008) a présenté

récemment, dans un article de revue, un compte sur les expériences de l'application des RNA en génie chimique. Cependant, et bien que l'application potentielle des RNA pour l'estimation des équilibres de phase a été soulevée par Sharma et al. (1999) depuis presque une décennie, en revanche très peu de travaux ont été publiés sur leur application pour la corrélation et/ou la prédiction des propriétés physiques et les équilibres de phases.

Le présent travail consiste à appliquer les méthodes basées sur les réseaux de neurones artificiels pour la modélisation, à des buts de corrélation et/ou de prédiction, des équilibres de phases, en particulier les équilibres liquide vapeur à pression élevée et la solubilité des solutés solides dans une phase condensée en rapport avec les nouvelles technologies supercritiques, et de les comparer avec les méthodes classiques. Nous espérons en fin de compte formuler une stratégie qui peut être adopté pour le développement de modèles neuronaux pour un calcul simple, fiable et précis des équilibres de phases. Ainsi nous avons organisé cette thèse en cinq chapitres:

Le premier chapitre concerne une revue critique de la littérature relative à la modélisation des équilibres liquide vapeur et la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques par les équations d'état, la modélisation de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques par les modèles empiriques, et la modélisation par les RNA.

Le deuxième chapitre est consacré aux procédures de calcul des équilibres liquide vapeur et de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques par les équations d'état.

Dans le troisième chapitre, les notions fondamentales des RNA ainsi que la stratégie utilisée dans ce travail pour le développement du RNA optimal sont présentées.

Le quatrième chapitre concerne les contributions de ce travail à la modélisation neuronale des équilibres liquide vapeur de mélanges binaires à basse et haute pression.

Le cinquième chapitre est consacré aux contributions de ce travail à la modélisation neuronale de la solubilité de produits pharmaceutiques dans le dioxyde de carbone supercritique.

Les conclusions tirées de ce travail ainsi que les études qui peuvent être envisagées dans le futur sont présentés à la fin de cette thèse.

**CHAPITRE 1**  
**REVUE CRITIQUE DE LA**  
**LITTERATURE**

## CHAPITRE 1

### REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

La recherche bibliographique effectuée dans le cadre de ce travail, relative aux équilibres de phases à pression élevée, montre l'intérêt de plus en plus croissant accordé aux procédés à haute pression en terme de mesures et méthodes expérimentales, aux systèmes étudiés et aux méthodes de modélisation dans le but de corrélation et de prédiction. Des revues de la littérature, relatives aux équilibres de phases à pressions élevées, ont été publiées par plusieurs auteurs, couvrant parfois des périodes spécifiques : Knapp et al. (1981) pour la période 1900-1980 ; Fornari et al. (1990) pour la période 1978-1987 ; Bruner et Dohrn (1995) pour la période 1988-1993 ; Christov et Dohrn (2002) pour la période 1994-1999. Christov et Dohrn (2002) dans leur revue citent le nombre d'articles publiés dans les principaux journaux dans le domaine: Journal of Chemical Engineering Data, Fluid Phase Equilibria et Journal of Supercritical Fluids. Ce nombre a passé de 161 articles pour la période 1978-1987, à 316 articles pour la période 1988-1993 et à 469 articles pour la période 1994-1999. Bien qu'aucune revue similaire pour la dernière décennie n'ait été publiée jusqu'à ce jour, ce nombre pourrait facilement passer au double ou au triple de la période 1994-1999. Par ailleurs les mêmes auteurs constatent, pour la même période 1994-1999, que la majorité des données expérimentales concernent les systèmes binaires (824 binaires) dont 350 concernent des binaires où le dioxyde de carbone est un des deux constituants.

La revue de la bibliographie qu'on présente dans ce chapitre se limite donc à la modélisation des équilibres liquide vapeur à pression élevée et la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques par les équations d'état et les réseaux de neurones artificiels, et les modèles empiriques basés sur la densité du solvant pour la modélisation de la solubilité des solutés solides dans une phase supercritique.

#### **1.4. Calcul des équilibres de phases par les équations d'état**

Les équations d'état (EdE) jouent un rôle important dans les études de conception en génie chimique, et elles ont assuré un rôle très étendu dans l'étude des équilibres de phase des fluides et des mélanges de fluides. Leurs implémentations dans les logiciels commerciaux de simulation et de conception par ordinateur tels que Aspen Plus, PROII, HYSYS, CHEMCAD et PROSIM sont des indicateurs de ce rôle important. Plusieurs articles de revue de la littérature, qui examinent le progrès dans le développement des EdE et leur utilisation pour le calcul des équilibres de phases, ont été publiés (Tsonopolos et Heidman (1985), Han et al. (1988), Anderko (1990), Sandler (1994), Raal et Muhlbauer (1998), Wei et Sadus (2000), et Valderrama (2003)).

La thermodynamique procure la base pour l'utilisation des EdE non seulement pour le calcul des propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges mais aussi pour le calcul des équilibres entre phases, en particulier pour les équilibres de phases à pression élevée où la méthode des modèles de l'énergie d'excès de Gibbs (méthode de coefficient d'activité) présente ces limites d'application. Il existe plusieurs livres de référence qui traitent les bases de l'application des EdE pour le calcul des équilibres de phases (Winnick (1997), Orbey et Sandler (1998), Sandler (1999), Sengers et al. (2000), Smith et al. (2001), Poling et al. (2001)).

L'équation de base pour le calcul des équilibres de phase découle du critère d'égalité des fugacités des phases en équilibre. En effet pour l'équilibre liquide vapeur et l'équilibre solide gaz (phase condensée ou phase supercritique) ce critère se traduit par l'égalité de la fugacité du constituant  $i$  dans les deux phases en équilibre et donc s'écrivent respectivement :

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (1.1)$$

$$f_i^S = f_i^{SC} \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (1.2)$$

### 1.1.1 Equilibre liquide vapeur

Le critère d'égalité de la fugacité de l'équation 1.1 se réduit à :

$$y_i \phi_i^V(T, P, y_i) = x_i \phi_i^L(T, P, x_i) \quad i = 1, \dots, NC \quad (1.3)$$

$\phi_i^V$  et  $\phi_i^L$  sont les coefficients de fugacité des constituants  $i$  dans les phases vapeur et liquide respectivement. L'équation 1.3 exprime l'approche  $\phi/\phi$  ou encore l'approche symétrique contrairement à l'approche dissymétrique ( $\gamma/\phi$ ). La relation entre l'équilibre liquide vapeur et les EdE résulte du fait que les coefficients de fugacité dans l'équation 1.3 peuvent être calculés par les EdE selon la relation :

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z, \quad i = 1, \dots, NC \quad (1.4)$$

Où  $R$  est la constante universelle des gaz,  $V$  est volume total du système,  $n_i$  et  $n_j$  sont les nombres de moles des composés  $i$  et  $j$ , et  $Z$  le facteur de compressibilité.

Le deuxième terme de l'équation 1.4 peut être calculé en utilisant une EdE. L'équation 1.4 est convenable pour les EdE cubiques qui elles sont écrites selon les trois formes générales suivantes :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \epsilon)} = P^{rep} + P^{att} \quad (1.5)$$

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{(\Theta / RT)V(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \varepsilon)} = Z^{rep} + Z^{att} \quad (1.6)$$

$$Z^3 + (\delta' - B' - 1)Z^2 + [\Theta' + \varepsilon' - \delta'(B' + 1)]Z - [\varepsilon'(B' + 1) + \Theta'\eta'] = 0, \quad (1.7)$$

Où les paramètres adimensionnels  $B'$ ,  $\delta'$ ,  $\Theta'$ ,  $\varepsilon'$  et  $\eta'$  sont définis comme suit :

$$B' \equiv \frac{bP}{RT}, \quad \delta' \equiv \frac{\delta P}{RT}, \quad \Theta' \equiv \frac{\Theta P}{RT}, \quad \varepsilon' \equiv \varepsilon \left( \frac{P}{RT} \right)^2, \quad \eta' \equiv \frac{\eta P}{RT}, \quad (1.8)$$

Où, en fonction du modèle, les paramètres  $\Theta$ ,  $b$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ , et  $\varepsilon$  peuvent être constants, nuls ou peuvent varier en fonction de la température et/ou de la composition du mélange. Les différentes valeurs ou fonctions que peuvent prendre ces paramètres pour un certain nombre d'EdE cubiques sont données par Poling et al. (2001).

Le premier terme des équations 1.6 et 1.7 est le terme de répulsion contenant le paramètre de covolume  $b$ , qui prend en compte le volume propre des molécules et qui doit être inférieur à  $V$  tandis que le deuxième est le terme d'attraction contenant le paramètre  $\Theta$ , qui représente une mesure des forces d'attraction entre les molécules.

En considérant une des formes générales d'une EdE cubique, le coefficient de fugacité du constituant  $i$  dans le mélange prend la forme générale suivante :

$$\ln \phi_i = \left\{ \frac{1}{(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \frac{1}{n_t} \left( \frac{\partial [n_t^2 \Theta_m / RT]}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} - \frac{(\Theta_m / RT) \Delta_{n_i}}{2(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \right\} \\ \ln \left\{ \frac{2V + \delta_m - (\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}}{2V + \delta_m + (\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \right\} + \frac{\Theta_m / RT}{(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \\ \left\{ \frac{\left( \frac{\partial [n_t \delta_m]}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} - \frac{\Delta_{n_i}}{2(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \left( \frac{\partial [n_t \delta_m]}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} + \frac{\Delta_{n_i}}{2(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}}}{2V + \delta_m - (\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} - \frac{\left( \frac{\partial [n_t \delta_m]}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} + \frac{\Delta_{n_i}}{2(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}}}{2V + \delta_m + (\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \right\} \\ + \frac{\left( \frac{\partial [n_t \delta_m]}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}}}{V - b_m} - \ln \left[ \frac{V - b_m}{V} \right] - \ln Z \quad (1.9)$$

$$\text{Où, } \Delta_{n_i} = \frac{1}{n_t} \left[ \left( \frac{\partial [n_t^2 \delta^2]}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} - 4 \left( \frac{\partial [n_t^2 \varepsilon]}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} \right] \quad (1.10)$$

Avec  $n_t$  désignant le nombre total de mole et l'indice  $m$  désigne la propriété du mélange qui est calculée à travers l'utilisation de règles de mélange.

Pour le cas d'utilisation des EdE complexes, différentes expressions du facteur de compressibilité et de coefficient de fugacité sont obtenues. Par exemple pour l'EdE CPA (Cubique Plus Association, Kontogeorgis et al. (1996)) le facteur de compressibilité et le coefficient de fugacité du composé  $i$  dans le mélange sont donnés par les équations suivantes :

$$Z = Z^{SRK} + Z^{assoc} \quad (1.11)$$

$$\ln \phi_i = \frac{\mu_i}{RT} - \ln Z, \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (1.12)$$

Où,  $Z^{SRK}$  est le facteur de compressibilité de l'EdE cubique de Soave-Redlick-Kwong (Soave (1972)),  $Z^{assoc}$  est le facteur de compressibilité qui tient compte de l'association de composés et  $\mu_i$  est le potentiel chimique du composé  $i$  dans le mélange. Gani et al. (2006) ont récemment présenté une analyse mathématique et numérique, très intéressante, des différentes classes d'EdE en vue de leur utilisation pour le calcul des équilibres de phases, où pour chaque EdE une analyse du nombre de variables et du nombre d'équations et du degré de liberté correspondant et la procédure de résolution optimale sont décrites.

### 1.1.2 Equilibre solide phase supercritique

La fugacité d'un soluté solide (défini communément comme étant le composé (2) en équilibre avec une phase vapeur binaire est donnée par l'équation suivante:

$$f_2^s = P_2^{sub} \phi_2^{sat} \exp\left[\frac{V_2^s}{RT}(P - P_2^{sub})\right] \quad (1.13)$$

Le constituant 1 (le fluide supercritique par exemple) est supposé insoluble dans la phase solide. La fugacité d'un soluté solide dans la phase vapeur (phase supercritique) est donnée par l'équation suivante:

$$f_2^{SC} = y_2 \phi_2^{SC} P \quad (1.14)$$

La condition d'équilibre, exprimée par l'équation 1.3, pour le soluté solide se réduit à:

$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P} \frac{\phi_2^{sat}}{\phi_2^{SC}} \exp\left[\frac{V_2^s}{RT}(P - P_2^{sub})\right] \quad (1.15)$$

Où  $y_2$  est la solubilité (en fraction molaire) du soluté dans la phase supercritique,  $P_2^{sub}$  est la pression de saturation (sublimation) du soluté solide,  $\phi_2^{sat}$  est le coefficient de fugacité de saturation souvent supposé égal à un,  $\phi_2^{SC}$  est le coefficient de fugacité du soluté dans la phase supercritique qui peut être calculé par une EdE,  $V_2^s$  est le volume molaire du soluté solide. L'application de l'équation 1.15 pour le calcul de la solubilité par une EdE nécessite donc les propriétés des corps



purs, qui dépendent de l'EdE utilisée, de tous les composés du mélange ainsi que la pression de sublimation et le volume molaire du soluté solide.

### 1.1.3 Classification des équations d'état

Afin de clarifier les limites et la portée de la revue de la bibliographie considérée dans ce travail, une classification commode des EdE, selon les interactions moléculaires tenues en compte lors de leur développement, est schématisée dans la figure 1.1 (Valderrama 2003). Quant à Wei et Sadus (2000), ils présentent la relation entre les différentes EdE sous forme d'un arbre (figure 1.2). La revue bibliographique de ce travail, relative à l'utilisation des EdE, est limitée aux EdE les plus citées dans la littérature et parfois recommandées par les experts pour la modélisation des données expérimentales des équilibres liquide vapeur et les équilibres solide phase supercritique. Par conséquent, une discussion détaillée des théories sur lesquelles sont basés les développements des EdE est en dehors de la portée de ce travail. Toutefois une brève description des différentes classes d'EdE est donnée dans ce qui suit.

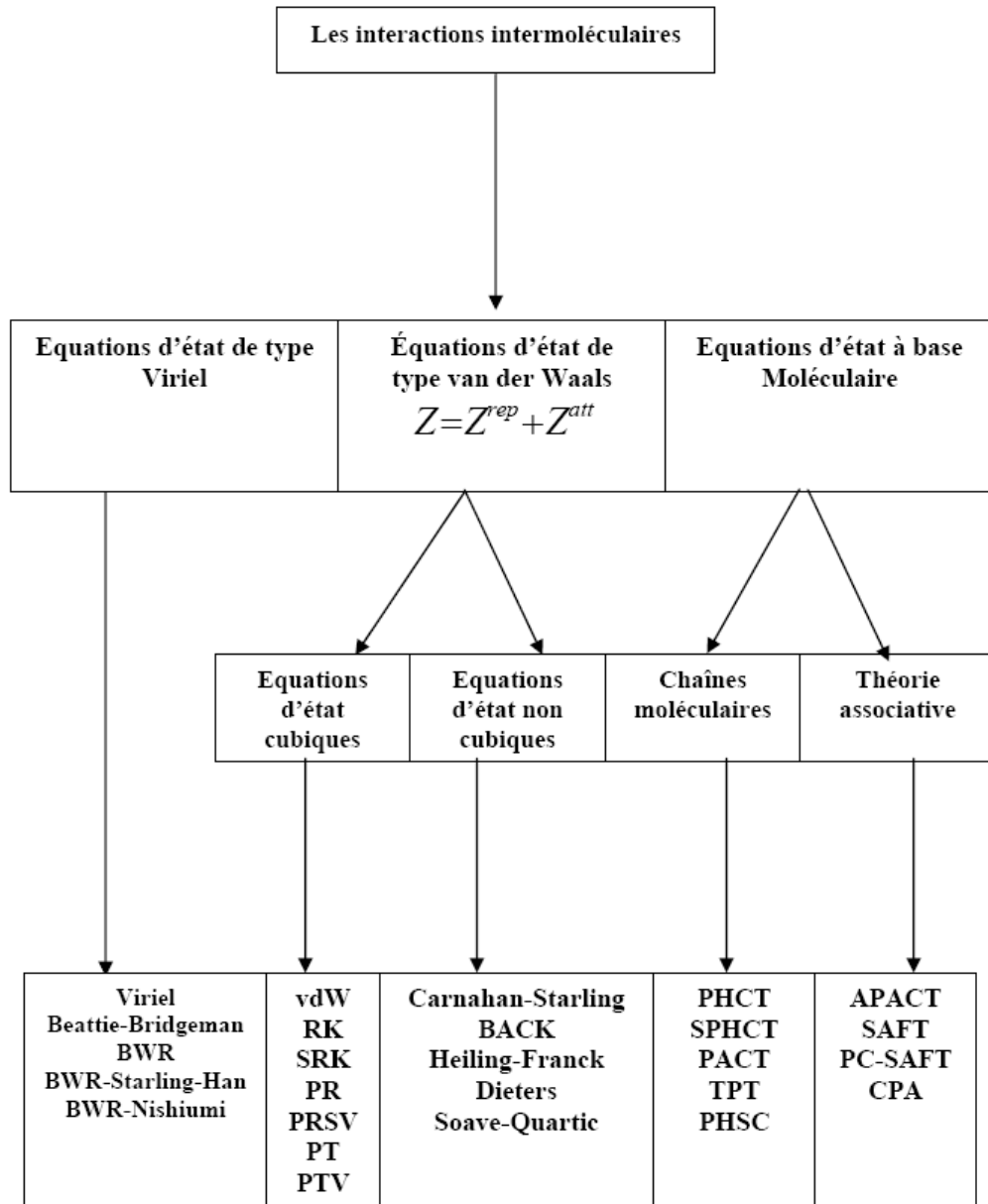
#### 1.1.3.1 Les équations d'état de type van der Waals

Historiquement le développement des EdE a été largement empirique. Il y a plus d'un siècle, van der Waals proposa sa première version de son EdE. Depuis, plusieurs modifications ont été proposées pour améliorer la corrélation et/ou la prédiction des propriétés volumétriques, thermodynamiques et les équilibres de phases. Bien que l'équation de van der Waals ne soit pas précise pour la plupart des applications, elle est considérée comme la contribution majeure dans le domaine depuis la première tentative de représentation du comportement PVT par Boyle au 17<sup>ème</sup> siècle. En effet l'équation de van der Waals n'est qu'un cas particulier de la forme générale des EdE cubiques exprimée par l'équation 1.6 ( $\delta = 0, \varepsilon = 0, \eta = b, \Theta = a$ ), qui donne :

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{V}, \quad (1.16)$$

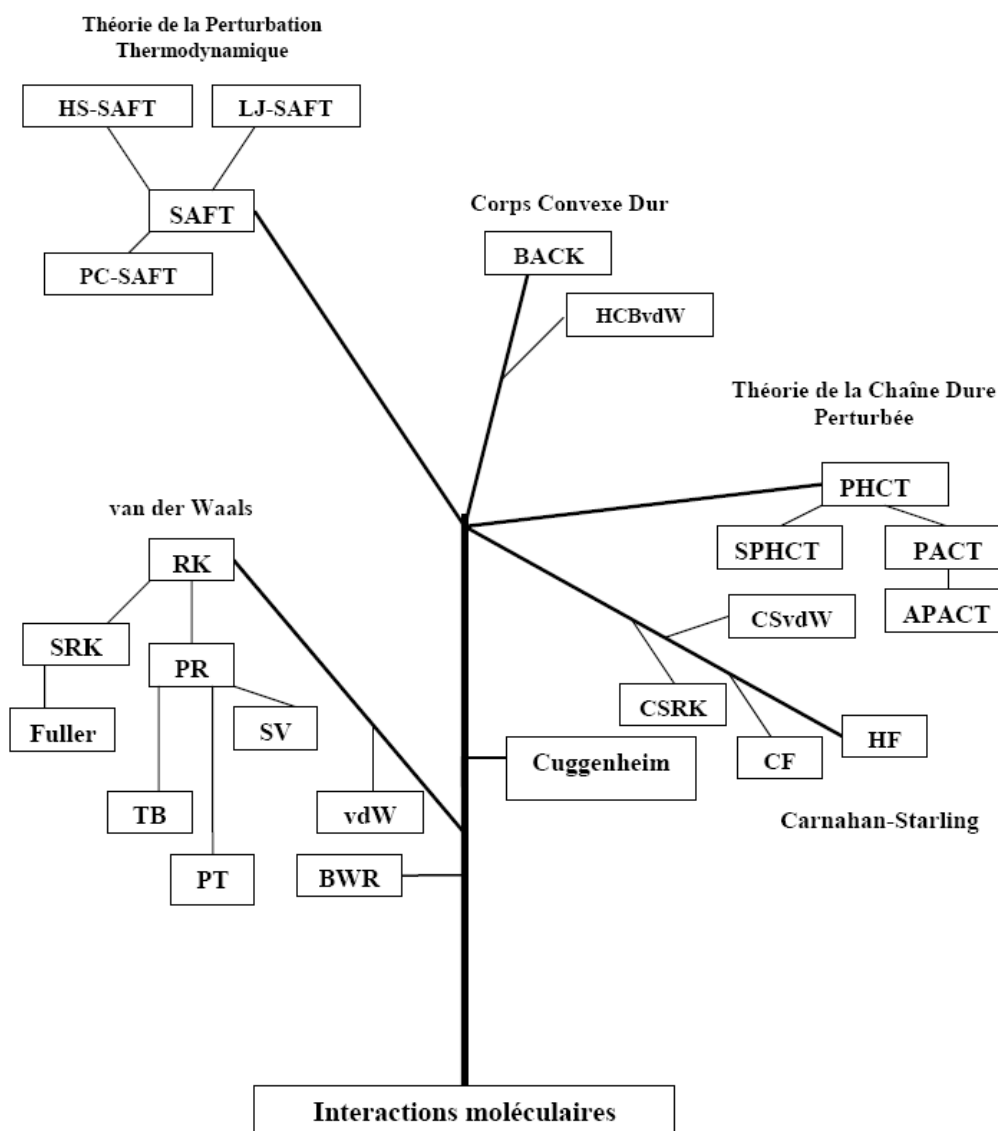
Le premier terme est le terme de répulsion, 'sphère dure', contenant le paramètre de covolume  $b$ , qui prend en compte le volume propre des molécules et qui doit être inférieur à  $V$  tandis que le deuxième est le terme d'attraction contenant le paramètre  $a$ , qui représente une mesure des forces d'attraction entre les molécules. L'EdE de van der Waals était la première à prédire la coexistence de phases liquide et vapeur. Les concepts développés par van der Waals sur la distinction entre les forces de répulsion provoquées par taille moléculaire et les forces de cohésion provoquées par l'attraction moléculaire demeurent toujours en tant que base de plusieurs théories au sujet de la prédiction des propriétés des liquides et des simulations sur ordinateur basées sur la mécanique statistique. En outre, ses idées sur l'existence d'une équation continue reliant les états liquide et

vapeur, selon le principe des états correspondants, et sur l'élargissement de l'EdE des corps purs aux mélanges par l'utilisation des règles de mélange ont contribué considérablement aux développements actuels dans ce domaine.



**Figure 1.1** : Classification des différents types d'EdE, avec un choix des équations pour chaque groupe. Dans cette classification, les EdE de van der Waals sont les équations cubiques et non cubiques qui considèrent le facteur de compressibilité comme la somme de deux contributions

$$Z = Z^{rep} + Z^{att} \text{ (Valderrama (2003))}.$$



**Figure 1.2 :** Arbre des équations d'état montrant leurs différentes interrelations (Wei et Sadus (2000)).

Redlick et Kwong (1949) ont ensuite modifié le terme d'attraction en introduisant une dépendance de la température afin d'améliorer la précision des prédictions de l'EdE de van der Waals. Le succès de l'équation de Redlich-Kwong a été une impulsion pour beaucoup d'autres améliorations empiriques. Soave (1972) et Peng et Robinson (1976) ont proposé d'autres modifications au terme d'attraction pour prédire avec plus de précision la pression de vapeur, la densité du liquide et les constantes d'équilibre liquide vapeur des corps purs. Le tableau 1.1 résume quelques modifications du terme attractif de l'EdE de van der Waals.

L'autre manière adoptée pour la modification de l'EdE de van der Waals est d'examiner le terme de répulsion d'un fluide de sphère dure. Plusieurs représentations précises ont été développées pour les interactions répulsives des sphères dures et incorporées dans une EdE. Ces développements sont basés sur les données de simulation moléculaire du facteur de compressibilité

par la méthode de Monte Carlo. Ce concept d'EdE contenant un terme de sphère dure est décrit par Wu et Sadus (2005). Le tableau 1.2 résume quelques modifications, parmi plusieurs, du terme de répulsion de l'EdE de van der Waals.

**Tableau 1.1** : Améliorations du terme attractif de l'équation d'état de van der Waals

Auteurs	Terme attractif $- Z^{att}$
Redlick-Kwong (RK) (1949)	$\frac{a\sqrt{T}}{RT(V+b)}$
Soave-Redlick-Kwong (SRK), Soave (1972)	$\frac{a(T)}{RT(V+b)}$
Peng-Robinson (PR) (1976)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+b)+b(V-b)]}$
Fuller (1976)	$\frac{a(T)}{RT(V+cb)}$
Heyen (1980)	$\frac{a(T)v}{RT[V^2+(b(T)+c)V-b(T)c]}$
Schmidt et Wenzel (1980)	$\frac{a(T)V}{RT(V^2+ubV+wb^2)}$
Harmens et Knapp (1980)	$\frac{a(T)V}{RT[V^2+cbV-(c-1)b^2]}$
Kubic (1982)	$\frac{a(T)V}{RT(V+c)^2}$
Patel et Teja (PT) (1982)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+b)+c(V-b)]}$
Adachi <i>et al.</i> (1983)	$\frac{a(T)V}{RT[(V-b^2)(V+b^3)]}$
Stryjek et Vera (1986)	$\frac{a(T)V}{RT(V^2+2bV-b^2)}$
Trebble et Bishnoi (TB) (1987)	$\frac{a(T)V}{RT[V^2+(b+c)V-(bc+d^2)]}$
Schwartzentruber and Renon (1989)	$\frac{a(T)V}{RT[(V+c)(V+2c+b)]}$

Peut-être l'alternative la plus largement utilisée du terme de sphère dure de l'EdE de van der Waals est celle proposée par Carnahan et Starling (1969) et qui rivalise très bien avec les données de thermodynamique moléculaires. La forme de l'EdE de Carnahan-Starling est :

$$Z = \frac{1 + \zeta + \zeta^2 - \zeta^3}{(1 - \zeta)^3} - \frac{a}{RTV} \quad (1.17)$$

Où  $\zeta = \frac{b}{4V}$  est la fraction de remplissage définie en terme du covolume.

**Tableau 1.2** : Améliorations du terme de répulsion de l'équation d'état de van der Waals

Auteurs	Terme attractif $Z^{rep}$
Thiele (1963)	$\frac{1 + \zeta + \zeta^2}{(1 - \zeta)^3}$
Cuggenheim (1965)	$\frac{1}{(1 - \zeta)^4}$
Carnahan-Starling(1969)	$\frac{1 + \zeta + \zeta^2 - \zeta^3}{(1 - \zeta)^3}$
Scott et al. (1971)	$\frac{(V + b)}{(V - b)}$
Boublik (1981)	$\frac{1 + (3\alpha - 2)\zeta + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\zeta^2 - \alpha^2\zeta^3}{(1 - \zeta)^3}$

La troisième alternative est la modification combinée des deux termes. Parmi les modifications les plus connues dans ce cas sont les modifications de Carnahan et Starling (1972) qui ont utilisé le terme répulsif de l'équation 1.17 et le terme attractif de l'EdE de Redlick-Kwong. Ils ont démontré que cette modification améliore les prédictions des densités des hydrocarbures et les équilibres de phase supercritique. Une autre combinaison de modification des deux termes de l'EdE de van der Waals qui a reçu une attention particulière a été proposée par Chen et Kreglewski (1977). Elle est connue sous le nom de l'EdE BACK (Boublik-Alder-Chen-Kreglewski). Il faut noter cependant que la nature compliquée du terme d'attraction l'a exclue des calculs courants d'équilibres de phases.

Le tableau 1.3 résume les avantages et les inconvénients des EdE de type van der Waals tels que formulés par Valderrama (2003).

### 1.1.3.2 Equations basées sur la théorie moléculaire

Les EdE basées sur la théorie moléculaire se divisent selon la figure 1.1 en deux catégories: les EdE pour les chaînes moléculaires et les EdE pour les fluides associatifs.

#### a) Les EdE pour les chaînes moléculaires.

Comme l'indique la figure 1.1, les EdE qui entrent dans cette catégorie sont par exemple l'EdE de la théorie de la chaîne dure perturbée (PHCT) de Beret et Prausnitz (1975) qui traite les

molécules comme chaînes de segments. Pour réduire la complexité mathématique de cette EdE Kim et al. (1986) ont proposé une version simplifiée de la théorie de la chaîne dure perturbée (SPHCT). L'EdE basée sur la théorie de la chaîne dure perturbée (PHCT) s'écrit selon la forme générale (Wei et Sadus (2000)):

$$Z = Z^{hc} + \frac{a}{RTV} \quad (1.18)$$

Le terme  $Z^{hc}$  représente le coefficient de compressibilité de la chaîne dure (hard chain).

**Tableau 1.3 :** Avantages et inconvénients des EdE cubiques de type van der Waals

Avantages	Inconvénients
<b>a.</b> La forme polynomiale cubique par rapport au volume facilite relativement le calcul	<b>a.</b> Les données PVT réels suivent plutôt une forme de degré 4 par rapport au volume
<b>b.</b> Présentent un comportement aux limites correct, $V \rightarrow b$ quand $P \rightarrow \infty$	<b>b.</b> Les deux termes, attractif et répulsif, sont imprécis, comme le montre la simulation moléculaire
<b>c.</b> Les imprécisions connues des termes attractif et répulsif s'annulent quand les EdE sont employées pour calculer les propriétés des fluides en particulier l'ELV.	<b>c.</b> Les EdE cubiques ne peuvent pas représenter toutes les propriétés de fluide dans tous les domaines de $P$ et de $T$
<b>d.</b> Pour la plupart des applications, les EdE cubiques peuvent être ajustées pour donner des valeurs précises des propriétés volumétriques ou thermodynamiques	<b>d.</b> La dépendance de la température de la constante du terme attractif n'est pas bien connue; le Covolume $b$ semble dépendre de la densité, mais cette dépendance n'est pas encore établie.
<b>e.</b> L'extension des EdE aux mélanges est relativement facile par l'utilisation des règles de combinaison et de mélange de toutes sortes de complexité	<b>e.</b> Puisque les interactions entre des molécules différentes sont inconnues, la plupart des règles de mélange et de combinaison sont empiriques, et nécessitent des paramètres d'interaction binaires à ajuster.
<b>f.</b> Les EdE cubiques conviennent à l'application de règles de mélange modernes qui incluent les modèles de l'énergie libre de Gibbs ou des paramètres dépendant de la concentration	<b>f.</b> Dans les applications aux mélanges complexes, plusieurs paramètres d'interaction binaires pourraient être nécessaires, même avec l'utilisation de règles de mélange modernes.

L'EdE de la théorie de la chaîne anisotrope perturbée (PACT) prend en considération les effets des différences, de la taille et la forme moléculaire, et les forces intermoléculaires y compris les forces anisotropes dipolaires et quadripolaires. En termes de coefficient de compressibilité, l'équation d'état de PACT peut être écrite sous la forme:

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{iso} + Z^{ani} \quad (1.19)$$

Les exposants  $rep$ ,  $iso$  et  $ani$  désignent les contributions des forces de répulsion, les interactions isotropes et les interactions anisotropes respectivement.

### b) Les EdE pour les fluides associatifs.

Parmi les nombreuses EdE qui entrent dans cette catégorie on peut citer l'EdE de la théorie statistique des fluides associatifs (SAFT) proposée par Chapman et al. (1989), l'EdE cubique plus association (CPA) proposée par Kontogeorgis et al. (1996) qui englobe une équation d'état cubique (SRK) plus un terme à fondement théorique basé sur la théorie de perturbation thermodynamique tenant compte de l'association, l'EdE de la théorie statistique de la chaîne perturbée de fluides associatifs (PC-SAFT) proposée par Gross et Sadowski (2001), et l'EdE de la théorie de la chaîne associée anisotrope perturbée (APACT). Bien que la formulation mathématique de l'EdE peut être écrite de différentes manières, dans toutes les EdE de cette catégorie, on trouve un terme qui tient compte de l'association des molécules à travers un ou deux sites liant de la molécule.

#### 1.1.4 Règles de Mélange

La grande utilité des EdE est pour le calcul des équilibres de phases des mélanges. La supposition inhérente dans un tel calcul est que la même EdE employée pour les fluides purs peut être employé pour des mélanges si les moyens appropriés d'obtenir les paramètres de mélange sont disponibles. Ceci est réalisé généralement en employant des règles de mélange et les règles de combinaison, qui relient les propriétés des composants purs à celles du mélange. Bien que les règles de mélange concernent toutes les classes des EdE, la très grande partie des règles de mélange a été développée pour les EdE cubiques. La règle classique la plus connue et celle de van der Waals. Pour une EdE à trois paramètres  $a, b$  et  $c$ , cette règle donne les paramètres du mélange en fonction des paramètres des corps purs par les relations:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}, \quad c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij}, \quad (1.20)$$

La moyenne géométrique est généralement employée pour le terme d'énergie et la moyenne arithmétique pour les termes de volume :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (1.21)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (1.22)$$

$$c_{ij} = \frac{1}{2} (c_i + c_j) (1 - m_{ij}) \quad (1.23)$$

Les paramètres  $k_{ij}, l_{ij}$  et  $m_{ij}$  sont connues sous le nom de paramètres d'interactions binaires qui sont introduits pour améliorer la corrélation des données expérimentales. Ils sont ajustés aux données expérimentales par les méthodes d'optimisation d'une fonction objective. Selon les suppositions considérées, relativement aux valeurs que peuvent prendre les paramètres

d'interactions binaires, on distingue différentes dénominations des règles de mélange. Par exemple pour le cas où  $k_{ji} = k_{ij} \neq 0, k_{ii} = 0, l_{ij} = 0$  et  $m_{ij} = 0$  cette règle est connue sous de la règle classique de van der Waals à un seul paramètre (vdW1). Si en plus  $l_{ij} \neq 0$  la règle de mélange est dite à deux paramètres (vdW2) ou la règle quadratique de van der Waals. Indépendamment de l'EdE utilisée, les règles de mélange de (vdW1 et vdW2) représentent généralement d'une manière acceptable l'équilibre liquide vapeur des mélanges non polaires ou légèrement polaires (Wei et Sadus (2000)).

Plusieurs modifications des règles de mélange de van der Waals ont été apportées au terme  $a_{ij}$  de l'équation 1.20 par plusieurs auteurs (Adachi et Sugie (AS) (1986), Panagiotopoulos et Reid (PGR) (1986), Stryjek et Vera (SV) (1986)). L'approche utilisée dans ces modifications consiste à inclure une dépendance de la composition du mélange du terme  $a_{ij}$  de l'équation 1.20. D'autres modifications qui ne gardent pas la forme de moyenne géométrique et arithmétique de l'équation 1.20 mais les présentent sous différentes fonctions sont celles proposées, par exemple, par Kwak et Mansoori (1986) (KM) et Mathias et al. (1991) (MKP).

Parmi encore les approches modernes présentées dans la littérature pour décrire des équilibres de phase des mélanges, les méthodes de type "EdE + un modèle de l'énergie d'excès de Gibbs" qui semblent être les plus appropriés pour représenter des mélanges avec composants fortement asymétriques. Ce concept combine le succès escompté de l'approche dissymétrique ( $\gamma/\phi$ ) pour les basses pressions et de l'approche symétrique ( $\phi/\phi$ ) pour les hautes pressions. Les règles de mélanges les plus utilisées qui utilisent ce concept sont celles proposées par Huron et Vidal (1979) (HV) et Wong et Sandler (1991) (WS). Selon le modèle utilisé pour l'énergie d'excès de Gibbs (Wilson, van Laar, NRTL ou UIQUAC) la procédure consiste à ajuster les paramètres du modèle utilisé à partir des données expérimentales.

Selon les données expérimentales disponibles, différentes fonctions objectives peuvent être utilisées pour l'ajustement des paramètres d'interaction. Récemment, Lopez et al. (2006) ont analysé l'effet du choix de la fonction objective sur la précision de la corrélation de l'équilibre liquide vapeur de mélanges binaires asymétriques à pressions élevées en utilisant l'EdE cubique de PR et la règle de mélange de WS. Leur analyse montre que la qualité de corrélation et la difficulté de calcul dépendent de la fonction objective utilisée pour l'ajustement des paramètres d'interaction.

### **1.1.5 Revue des travaux de modélisation par les EdE des équilibres liquide vapeur à pressions élevées**

En plus du nombre important de travaux cités dans la revue de la littérature de Christov et Dohrn (2002) relative à l'équilibre de phase à pressions élevées durant les années 1994-1999, la recherche bibliographique effectuée dans ce travail, bien que non exhaustive, montre que la



tendance reste encore ascendante en terme de travaux publiés chaque année et que la majeure partie concerne l'équilibre liquide vapeur et l'équilibre solide vapeur pour des systèmes binaires de dioxyde de carbone et à un degré moindre l'azote. Les tableaux 1.4 et 1.5 résument une liste de travaux consacrés à l'équilibre liquide vapeur à pressions élevées de systèmes binaires avec le dioxyde de carbone et l'azote respectivement. Ces tableaux donnent les systèmes étudiés, les EdE et les règles de mélange utilisées.

Pour les systèmes étudiés, un bon nombre de travaux ont une relation avec l'extraction par fluide supercritique et concernent les esters (Wagner (1995a), Wagner (1995b), Cheng et al. (2000), Vázquez da Silva et al. (2000), Cheng et al. (2001), Feng et al. (2001), Hwu et al. (2004a), Hwu et al. (2004b), Cheng et Chen (2005), Byun et al. (2006), Schwinghammer et al. (2006), Lu et al. (2008)) en raison de leur importance dans plusieurs industries (alimentaire, cosmétiques, pharmaceutiques synthèse organiques etc.). Les systèmes CO<sub>2</sub> + alcools (Elizalde-Solis et al. (2003), Secuianu et al. (2003), Secuianu et al. (2004), Jha et Madras (2005b), Stievano et Elvassore (2005), López et al. (2009)) sont aussi d'une grande importance pour l'extraction par fluide supercritique. Par exemple, le méthanol et l'éthanol sont utilisés comme cosolvants. Les alcools jouent un rôle dans l'extraction des produits naturels et les produits thermosensibles. Les autres systèmes concernent les alcanes les aromatiques et les liquides ioniques utiles dans la récupération assistée du gaz et du pétrole (Byun et al. (2004), Gao et al. (2004), Zhiyi et al. (2004), López et Cardona (2006), Garcia-Sánchez et al. (2004), Silva-Oliver et al. (2006), Garcia-Sánchez et al. (2007), Silva-Oliver et al. (2007), Eliosa-Jiménez et al. (2007), Garcia-Sánchez et al. (2009) et Eliosa-Jiménez et al. (2009)).

Concernant la modélisation, les EdE cubiques sont les plus utilisées tout particulièrement les EdE de PR et de SRK en combinaison avec les règles de mélanges de vdW1 et vdW2 ou encore la règle de mélange de WS. Gao et al. (2004) ont soulevé le problème de représentation des ELV à pressions élevées des mélanges fortement asymétriques par les EdE cubiques et les règles de mélanges basés sur l'énergie d'excès de Gibbs. Ils ont comparé plusieurs règles de mélanges appliquées avec l'EdE à trois paramètres de Patel et Teja (1982) (PT). Ils ont aussi proposé une nouvelle règle de mélange à un seul paramètre qui donne une meilleure représentation de l'ELV des mélanges asymétriques à pressions modérées à élevées.

Comme le montre le tableau 1.5, Garcia-Sanchez avec son groupe de chercheurs, dans une série d'articles, ont représenté l'ELV de mélanges binaires asymétriques d'azote et de n-alcanes avec l'EdE de PR avec la règle de mélange de vdW1 et l'EdE de PC-SAFT ou ils rapportent la supériorité de cette dernière.

**Tableau 1.4:** Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre liquide vapeur à pressions élevées des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X

Systèmes étudiés	EdE Utilisée	Règle de Mélange	Référence
propanoate d'éthyle	SRK_GD	KM	Wagner (1995a)
propyl acétate	SRK_GD	KM	Wagner (1995b)
1,2-dimethoxybenzene, 2-methoxyphenol et p-cresol	SRK, PR, PT	vdW2	Lee et al. (1999)
méthyle salicylate, eugénol, et diéthyle phthalate	PR, SRK	vdW1, vdW2, PGR, HV	Cheng et al. (2000)
acétate d'éthyle et acétate d'isoamyle	PR, SRK	vdW2	Vázquez da Silva et al. (2000)
diéthyle oxalate, éthyle laurate, et dibutyle phthalate	PR, SRK	vdW1, vdW2, PGR, HV	Cheng et al. (2001)
éthyle benzoate, diéthyle succinate et isoamyle acétate	PR, SRK	vdW1, vdW2, PGR, HV	Feng et al. (2001)
chloroforme	PR	vdW1, WS	Scurto et al. (2001)
1-hexanol, 1-heptanol	PR	WS	Elizalde-Solis et al. (2003)
1-Propanol	SRK	HV	Secuianu et al. (2003)
Styrène	PR	vdW1	Akgün et al. (2004)
hexène et 2-Ethyle-1-Butene	PR	vdW2	Byun et al. (2004)
Système asymétriques (CO+alcane, CO <sub>2</sub> +alcane, méthane+alcane, éthane+alcane)	PT	Plusieurs règles de mélanges	Gao et al. (2004)
1-Butanol	SRK	HV	Secuianu et al. (2004)
octane, cyclohexane et benzène	PHSC	vdW1	Zhiyi et al. (2004)
éthyle caproate, éthyle caprylate et éthyle caprate	PR, SRK	vdW1, vdW2, PGR, HV	Hwu et al. (2004a)
diéthyle méthyle malonate, diéthyle éthyle malonate et diéthyle <i>n</i> -butyl malonate	PR, SRK	vdW1, vdW2, PGR, HV	Hwu et al. (2004b)
isopropyl acétate, diéthyle carbonate, et éthyle butyrate	PR, SRK	vdW1, vdW2, PGR, HV	Cheng et Chen (2005)
benzène, toluène, <i>m</i> -xylène, chlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène, alcools a bas poids moléculaire, amides et un solide, hexachlorobenzène	PR	vdW2	Jha et Madras (2005b)
Acétone, Ethanol, Dichlorométhane	PR, SAFT	vdW2	Stievano et Elvassore (2005)
acétate de (méthyle, éthyle, propyl, butyle, pentyle, et hexyle)	PR	vdW2	Byun et al. (2006)
perfluoroalcane	SAFT	vdW1	Dias et al. (2006)
<i>n</i> -alcane	PRSV	WS	López et Cardona (2006)
acétate de méthyle	PR	vdW2	Schwinghammer et al. (2006)
2-hydroxyethyl méthacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, et 2-hydroxypropyl méthacrylate	PR	vdW2	Byun et Choi (2007)
hexafluoroéthane	PR_MC	WS	Valtz et al. (2007)
progestérone	PR	vdW2	Favareto et al. (2008)
pyrrole	PR	MKP	Kulik et al. (2008)
diéthyle carbonate diméthyle carbonate	PR, PRSV	vdW1, PGR	Lu et al (2008)
méthyle cyclopentane et isopropyl cyclohexane	PPR78	vdW1	Vitu et al. (2008)
<i>n</i> -alcools	PR	WS	López et al. (2009)
pyrrole	PT	MKP	Thamanavat et al. (2009)

**Tableau 1.5 :** Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre liquide vapeur à pressions élevées des systèmes binaires de l'azote + X

Systèmes étudiés	EdE Utilisée	Règle de Mélange	Référence
Méthanol	SRK	vdW1	Laursen et Andersen (2002)
30 systèmes (alcane, cyclo-alcane, aromatiques)	PC-SAFT	vdW1	Garcia-Sánchez et al. (2004)
n-pentane	PR, PC-SAFT	vdW1	Silva-Oliver et al. (2006)
2-propanol, 2-butanol, or 2-pentanol	PR, PT	vdW1, vdW2, MH	Weng et al. (2006)
n-heptane	PR, PC-SAFT	vdW1	Garcia-Sánchez et al. (2007)
n-nonane	PR, PC-SAFT	vdW1	Silva-Oliver et al. (2007)
n-hexane	PR, PC-SAFT	vdW1	Eliosa-Jiménez et al. (2007)
n-decane	PR, PC-SAFT	vdW1	Garcia-Sánchez et al. (2009)
n-octane	PR, PC-SAFT	vdW1	Eliosa-Jiménez et al. (2009)

## 2.4. Les modèles basés sur la densité du solvant

L'application des équations d'état pour le calcul des équilibres de phases nécessite les paramètres des corps purs. Ces paramètres ne sont pas toujours disponibles, surtout pour les biomolécules et certains composés à intérêt pharmaceutiques. Même si ces propriétés sont estimées, comme c'est souvent le cas, par les méthodes de contribution des groupes, ces estimations engendrent un facteur supplémentaire d'incertitude à l'imprécision souvent constatée lors de l'application des équations d'état pour la modélisation de la solubilité des solutés solides dans un fluide supercritique. C'est pourquoi plusieurs modèles empiriques et semi empiriques (Chrastil (1982), Ziger et Eckert (1983), Adashi et Lu (1983), del Valle et Aguilera (1988), Kumar et Johnston (1988), Bartle et al. (1991), Yu et al. (1994), Gordillo et al. (1999), Mendez-Santiago et Teja (1999), Mendez-Santiago et Teja (2000), Jouyban et al. (2002), Sauceau et al. (2003), Sparks et al. (2008)), basés sur la densité du solvant, ont été proposés pour la modélisation de la solubilité des solutés solides dans une phase supercritique. Une revue de la littérature de ces modèles et leur application est présentée ci-dessous.

### 1.2.1 Modèle de Chrastil

Le modèle de Chrastil (1982) (CH), est le premier modèle basé sur la densité du solvant à être proposé. Il est basé sur la théorie qui suppose qu'à l'équilibre un complexe de solvato est formé par association du soluté dissous et  $k$  molécules du solvant ( $k$  est le nombre d'association). La théorie de Chrastil a mené au développement d'un modèle qui relie la solubilité du corps dissous et la densité du solvant pur. Cette relation est exprimée par l'équation (1.24):

$$\ln y_2 = a_0 + a_1 \ln \rho_1 + \frac{a_2}{T} \quad (1.24)$$

$y_2$  la solubilité en fraction molaire du soluté solide,  $\rho_1$  la densité du solvant supercritique,  $T$  la température absolue,  $a_0$ ,  $a_1$  et  $a_2$  les paramètres ajustables du modèle. Le paramètre  $a_1$  est équivalent

au nombre d'association, tandis que le paramètre  $a_2$  multiplié par la constante universelle des gaz  $R$  représente approximativement la chaleur totale de la réaction qui est la somme de la chaleur de dissolution et de la chaleur de vaporisation ( $\Delta H_{totale} = -a_2R$ ).

### 1.2.2 Modèle de Ziger et Eckert

Ziger et Eckert (1983) (ZE) ont développé leur corrélation semi empirique en se basant sur la théorie de la solution régulière et l'EdE de van der Waals. Dans ce traitement l'EdE et les règles de mélange sont utilisées pour évaluer le coefficient de fugacité du soluté solide dans la phase supercritique en terme des paramètres de solubilité du soluté et du solvant. Le paramètre de solubilité de Hilderband,  $\delta$ , est un indicateur de l'intensité des forces intermoléculaires présentes dans le soluté ou le solvant et il est défini comme étant la racine carrée de la densité de l'énergie de cohésion. Ils ont alors proposé l'équation :

$$\log_{10}\left(\frac{y_2 P}{P_2^{sat}}\right) = a_0 \left[ \frac{\delta_2 v_2^L}{2.3RT} \frac{\delta_1}{y_1} \left(2 - \frac{\delta_1}{\delta_2 y_1}\right) - \log_{10}\left(1 + \frac{\delta_1^2}{P}\right) \right] + a_1 \quad (1.25)$$

Avec  $y_1, y_2$  sont respectivement les fractions molaires du solvant et du soluté solide dans la phase supercritique;  $P$  est la pression totale;  $P_2^{sat}$  est la pression de sublimation du soluté solide;  $\delta_1, \delta_2$  sont respectivement les paramètres de solubilité du solvant et du soluté solide;  $R$  est la constante universelle des gaz;  $v_2^L$  est le volume molaire du soluté solide à l'état liquide;  $a_0, a_1$  sont des paramètres ajustables à partir des données expérimentales.

Ils ont constaté qu'en employant (1.24) au lieu (1.23) une réduction significative de l'erreur entre la solubilité expérimentale et calculée a pu être réalisée pour quelques systèmes.

### 1.2.3 Modèle de Adachi et Lu

Adachi et Lu (1983) (AL) ont modifié l'équation de Chrastil pour améliorer la modélisation de la solubilité de triglycérides. Il faut noter que dans les modèles de Chrastil et de del Valle et Aguilera le nombre d'association est supposé constant et indépendant de la densité ou de la température. Adachi et Lu (1983) ont changé le nombre d'association en polynôme de second ordre de la densité du fluide supercritique. Ils ont proposé l'équation :

$$\ln y_2 = a_0 + (a_1 + a_2 \rho_1 + a_3 \rho_1^2) \ln \rho_1 + \frac{a_4}{T} \quad (1.26)$$

Ils ont constaté qu'en employant (1.24) au lieu (1.23) une réduction significative de l'erreur entre la solubilité expérimentale et calculée a pu être réalisée pour quelques systèmes.

### 1.2.4 Modèle de del Valle et Aguilera

En étudiant la solubilité d'huiles végétales dans le  $CO_2$  supercritique, del Valle et Aguilera (1988) (dVA) ont trouvé que lorsque des valeurs de  $(a_0 + a_2/T)$  de (1.23) pour une série d'isothermes sont tracés en fonction  $\frac{1}{T}$  une ligne droite est obtenue. La pente de cette ligne serait équivalente à la constante  $a_2$  de (1.23) qui, comme précédemment mentionné, est une fonction des enthalpies de dissolution et de la vaporisation du corps dissous. Pour tenir compte du changement de l'enthalpie de la vaporisation avec la température, ils ont proposé la modification suivante à l'équation de Chrastil:

$$\ln y_2 = a_0 + a_1 \ln \rho_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} \quad (1.27)$$

### 1.2.5 Modèle de Kumar et Johnston

Le modèle de Kumar et Johnston (1988) (KJ) provient de leur observation que la relation qui existe entre le logarithme de la solubilité ( $\ln y_2$ ) et le logarithme la densité ( $\ln \rho_1$ ) et dans certains cas entre le logarithme de la solubilité ( $\ln y_2$ ) et la densité ( $\rho_1$ ) dépendent du système et ni l'une ni l'autre ne peut être généralisée. Ainsi leur modèle se présente sous la forme suivante :

$$\ln y_2 = a_0 + a_1 \rho_1 + \frac{a_2}{T} \quad (1.28)$$

De même, le paramètre  $a_2$  est lié à la chaleur totale de la réaction qui est la somme de la chaleur de dissolution et de la chaleur de vaporisation ( $\Delta H_{totale} = -a_2R$ ).

### 1.2.6 Modèle de Bartle

Bartle et al. (1991) (BR) ont proposé un nouveau modèle empirique pour décrire la relation entre la solubilité et la densité du solvant supercritique. Ils ont noté qu'une expression linéaire pourrait exister entre le facteur d'amélioration de la solubilité (E) du soluté dissous et la densité du solvant comme suit:

$$\ln E = k_0 + k_1 \rho_1 \quad (1.29)$$

Le facteur d'amélioration E qui représente le rapport de la solubilité réelle sur la solubilité idéale est défini comme :

$$E = y_2 P / P_2^{sub} \quad (1.30)$$

Où  $P_2^{sub}$  est la pression de sublimation du soluté solide. Les paramètres  $k_0$  et  $k_1$  du modèle sont obtenus par régression des données expérimentales. Selon ces auteurs, ce formalisme permet la

corrélation de la solubilité de corps dissous aux différentes températures par une seule équation simple. Cependant, l'équation ci-dessus est strictement limitée aux systèmes pour lesquels la pression de sublimation de corps dissous est disponible. Pour cette raison, Bartle et al. ont reformulé (1.27) en introduisant une pression de référence,  $P^{ref}$ , de 1 bar et d'une densité de référence,  $\rho_1^{ref}$ , de  $700 \text{ kg/m}^3$ . Cette dernière a été choisie puisque elle figure habituellement dans le domaine des données expérimentales à toutes les températures. En appliquant la définition du facteur d'amélioration de l'équation (1.30) et la relation  $\ln P_2^{sub} = A + B/T$  pour la pression de sublimation, le modèle de Bartle et al., s'écrit :

$$\ln \frac{y_2 P}{P^{ref}} = a_0 + a_1(\rho_1 - \rho_1^{ref}) + \frac{a_2}{T} \quad (1.31)$$

Dans ce modèle, le paramètre  $a_2$  peut être directement utilisé pour estimer la chaleur de vaporisation du corps dissous ( $\Delta H^{vap} = -a_2.R$ ). Basé sur les valeurs de  $\Delta H^{vap}$  et la l'enthalpie totale de la réaction, les enthalpies de dissolution peuvent être calculées pour chaque système soluté solide/solvant.

### 1.2.7 Modèle de Yu

Yu et al. (1994) (YU) ont proposé un autre modèle empirique qui relie sous une forme implicite la solubilité à la température et la pression:

$$y_2 = c_0 + c_1 P + c_2 P^2 + c_3 PT(1 - y_2) + c_4 T + c_5 T^2 \quad (1.32)$$

Les paramètres  $c_0$  à  $c_5$  sont obtenus par régression des données expérimentales. Le terme  $(1 - y_2)$  représente la fraction molaire du solvant. Ce modèle utilise une fonction de la variable dépendante ( $y_2$ ) comme variable indépendante ( $PT(1 - y_2)$ ). Ceci signifie qu'afin de calculer ( $y_2$ ) à une température et une pression données, on devrait connaître la valeur de ( $y_2$ ). Un calcul itératif alors s'impose.

### 1.2.8 Modèle de Gordillo

Le modèle empirique de Gordillo et al. (1999) (GO) est presque identique à celui de Yu et al.:

$$\ln y_2 = d_0 + d_1 P + d_2 P^2 + d_3 PT + d_4 T + d_5 T^2 \quad (1.33)$$

Les constantes  $d_0$  à  $d_5$  sont les paramètres ajustables du modèle. Les auteurs du modèle ont signalé la supériorité de leur modèle par rapport aux modèles de Chrastil, Valle et Aguilira et Yu et al. pour la corrélation des données expérimentales de la solubilité de la *pénicilline G* dans le  $CO_2$  supercritique.

### 1.2.9 Modèle de Méndez-Santiago et Teja

Le modèle proposé par Méndez-Santiago et Teja (1999) (MT) est basé sur la théorie des solutions diluées pour laquelle le facteur d'amélioration est une fonction de la densité du solvant. Le modèle est exprimé par l'équation :

$$T \ln E = A + B\rho_1 \quad (1.34)$$

Les constantes  $A$  et  $B$  sont les paramètres ajustables à partir données expérimentales. L'équation de Méndez-Santiago et Teja est en fait une abréviation de l'expression donnée par Harvey (1990) :

$$T \ln E = -[A + B(\rho_1 - \rho_{c,1})] + \frac{V_2(P - P_2^{sub})}{R} - T \ln \varphi_1 \quad (1.35)$$

Où  $\rho_{c,1}$  est la densité critique du solvant,  $V_2$  est le volume molaire du soluté solide et  $\varphi_1$  est le coefficient de fugacité du solvant. Bien que Harvey (1990) a mentionné que le tracé de  $T \ln E = f(\rho_1)$  devrait aboutir à une droite si les deux derniers termes de son équation sont négligés, il n'a, cependant, pas testé la validité de cette approximation contre des données expérimentales. Méndez-Santiago et Teja ont constaté la dominance du premier terme et ils ont montré que les constantes  $A$  et  $B$  sont indépendantes de la température de telle sorte que les données de solubilité à différentes températures se situent sur une ligne droite en accord avec l'équation (1.33). Par conséquent, les auteurs du modèle l'ont proposé comme un excellent test d'uniformité des données de la solubilité pour différentes isothermes.

Bien que Méndez-Santiago et Teja n'ont signalé aucune limite supérieure pour la densité dans l'Eq. (1.34) en terme de comportement linéaire, ils ont noté une limite pour les faibles densités égale environ à 0.5 la densité critique du solvant. Dans beaucoup de cas, la pression de sublimation du solide n'est pas disponible, pour cela Méndez-Santiago et Teja (1999) ont proposé une autre équation pour les cas où la pression de sublimation est inconnue. Ce modèle est obtenu en substituant la pression de sublimation du soluté solide par une expression à deux constantes du type Clausius–Clapeyron pour la pression de vapeur et qui conduit à l'expression :

$$T \ln y_2 P = A' + B' \rho_1 + C' T \quad (1.36)$$

Où  $A'$ ,  $B'$  et  $C'$  sont les constantes ajustables par régression des données expérimentales.

### 1.2.10 Modèle de Jouyban

Après avoir passé en revue la littérature sur les données expérimentales de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques et les modèles existants Jouyban et al. (2002) (JB) ont constaté : (a) la relation non linéaire entre le logarithme de la solubilité et pression en conditions

isothermes, (b) la relation non linéaire entre le logarithme de la solubilité et la température en conditions isobares et (c) la relation linéaire entre le logarithme de la solubilité et le logarithme de la densité du solvant dans un certain domaine de pression et de la température. Ils ont alors proposé un modèle empirique qui tient compte de ces différentes constatations :

$$\ln y_2 = M_0 + M_1 P + M_2 P^2 + M_3 PT + M_4 \frac{T}{P} + M_5 \ln \rho_1 \quad (1.37)$$

Les paramètres  $M_0$  à  $M_5$  sont obtenus par régression des données expérimentales.

### 1.2.11 Modèle de Sauceau

Très souvent les solutés solides sont peu solubles dans le dioxyde de carbone supercritique. Des co-solvants, généralement des alcools, sont alors ajoutés en faibles proportions pour améliorer la solubilité des solutés solides. Sauceau et al. (2003) (SA) ont modifié les corrélations de Chrastil (1982), de Ziger et Eckert (1983) et de Mendez-Santiago et Teja (1999) pour tenir compte de la présence de co-solvants dans l'équilibre de phases.

### 1.2.12 Modèle de Ferri

Le modèle proposé par Ferri et al. (2004) (FR) tient compte du fait que pour certains systèmes le logarithme de la solubilité est fonction du logarithme de la densité du solvant (cas des modèles de CH et dVA) et pour certains systèmes il est fonction de la densité (cas du modèle de KJ) et pour certains systèmes le logarithme du produit de la solubilité par la pression est fonction de la densité du solvant (cas des modèles de BR et MT). Ils ont défini le paramètre adimensionnel suivant :

$$r = \frac{y_2 P}{P_{ref}} \exp \left\{ \frac{\alpha \Delta H_2^{fus}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{fus}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{v_2^s P}{RT} \right\} \quad (1.38)$$

En plus des variables intensives ( $P, T, y_2$ ) le group adimensionnel est fonction aussi des propriétés de fusion du soluté solide (enthalpie de fusion,  $\Delta H_2^{fus}$ , la température de fusion,  $T_2^{fus}$ ) et de son volume molaire ( $v_2^s$ ).

En examinant les valeurs expérimentales du paramètre adimensionnel, ils ont proposé les deux expressions empiriques suivantes :

$$r = a_0 \left( \frac{\rho_1}{\rho_{c,1}} \right)^{a_1} \quad (1.39)$$



$$r = b_0 e^{b_1 \left( \frac{\rho_1}{\rho_{c,1}} \right)} \quad (1.40)$$

La solubilité du soluté solide dans le solvant supercritique est donnée alors par :

$$y_2 = r \frac{P_{ref}}{P} \exp \left\{ \frac{\alpha \Delta H_2^{fus}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^{fus}} \right) + \frac{v_2^s P}{RT} \right\} \quad (1.41)$$

Selon l'allure que prend le paramètre adimensionnel en fonction de la densité du solvant (équation 1.39 ou 1.40) les paramètres ajustables à partir des données expérimentales sont  $\alpha, a_0$  et  $a_1$  ou bien  $\alpha, b_0$  et  $b_1$ .

### 1.2.13 Modèle de Sparks

Sparks et al. (2008) (SP) ont évalué la capacité des modèles de Chrastil, del Valle et Aguilera, Adachi et Lu, Méndez-Santiago et Teja, et Bartle et al., à corrélérer avec précision la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques. Ils ont choisi dans cette évaluation six systèmes binaires (solide +  $CO_2$  supercritique) avec trois isothermes chacun. Ils ont constaté l'échec de ces modèles quand la densité réduite du solvant est inférieure à un. En outre les modèles de type Chrastil présentent une incohérence dimensionnelle. Ils ont alors reformulé ces modèles sous formes adimensionnelles et ont proposé un nouveau modèle qui porte les solutions à ces deux critiques. Ce modèle est basé sur ceux d'Adachi-Lu et del Valle-Aguilera dont ils présentent, selon les auteurs, une amélioration par rapport au modèle de Chrastil. Cependant il existe des cas où le modèle d'Adachi-Lu est meilleur que le modèle de del Valle-Aguilera et vice versa, car le premier corrige l'effet de la densité sur la solubilité tandis que le deuxième corrige l'effet de la température sur la solubilité. La combinaison des deux modèles sous formes adimensionnelles donne:

$$c_2^* = \rho_{r,1}^{(a_0 + a_1 + a_2 \rho_{r,1}^2)} \exp \left( b_0 + \frac{b_1}{T_r} + \frac{b_2}{T_r^2} \right) \quad (1.42)$$

$$\text{Avec } c_2^* = \frac{c_2}{\rho_{c,1}}; \quad \rho_{r,1} = \frac{\rho_1}{\rho_{c,1}}; \quad T_r = \frac{T}{T_{c,1}} \quad (1.43)$$

$a_0, a_1, a_2, b_0, b_1$  et  $b_2$  sont les paramètres ajustables à partir des données expérimentales ;  $c_2$  la solubilité, en gramme par litre, du soluté solide dans la phase supercritique ;  $\rho_{c,1}, T_{c,1}$  sont respectivement la masse volumique critique et la température critique du solvant.

### 1.3. Revue des travaux de modélisation des équilibres solide vapeur à pressions élevées.

Après avoir passé en revue les principales méthodes utilisées pour la modélisation de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique, les travaux de mesures expérimentales et de modélisation de la solubilité de solutés solides dans le dioxyde de carbone sont récapitulés dans le tableau 1.6. Le tableau montre les systèmes étudiés pour indiquer le domaine d'application et les méthodes de modélisation. Concernant les systèmes étudiés, la majorité des travaux sont d'un intérêt pour l'industrie pharmaceutique. Le reste concerne les industries alimentaires, cosmétique, colorant.

#### 1.3.1. Modélisation par les équations d'état

Le tableau 1.6 montre que l'EdE de PR est la plus citée comme modèle pour la corrélation de la solubilité de soluté solide dans le dioxyde de carbone supercritique. Ceci est dû au fait que l'objectif principal de plusieurs travaux publiés n'est pas la modélisation, même si la précision de représentation des données expérimentale est très souvent loin du niveau requis, par contre l'EdE de PR est utilisée généralement à cause de sa simplicité relative. En outre les EdE complexes nécessitent les propriétés des corps purs qui ne sont pas disponibles pour le type de composés cités dans le tableau 1.6.

Dans toutes ces études la corrélation des données expérimentales de la solubilité consiste à ajuster le ou les paramètre(s) d'interactions binaires, selon la règle de mélange utilisée, en minimisant la fonction objective suivante F :

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{|y_{2,i}^{\text{exp}} - y_{2,i}^{\text{cal}}|}{y_{2,i}^{\text{exp}}} \quad (1.44)$$

L'évaluation de la corrélation est réalisée par la comparaison des déviations ou erreurs de la solubilité calculée ( $y_2^{\text{cal}}$ ) du soluté solide par rapport à la solubilité expérimentale ( $y_2^{\text{exp}}$ ). Les erreurs couramment utilisées sont le pourcentage de l'erreur relative absolue moyenne (ERAM%), le pourcentage de la racine de l'erreur quadratique moyenne (REAM%) :

$$ERAM_{y_2}(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_{2,i}^{\text{exp}} - y_{2,i}^{\text{cal}}|}{y_{2,i}^{\text{exp}}} \quad (1.45)$$

$$REAM_{y_2}(\%) = 100 \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{2,i}^{\text{exp}} - y_{2,i}^{\text{cal}})^2} \quad (1.46)$$

Les travaux d'Economou et al. (1992), Zhong et Yang (2002) et de Yang et Zhong (2005) sont les rares travaux où il est rapporté l'utilisation d'EdE complexe (SAFT) et concernent

d'ailleurs les mêmes composés. Même la qualité de corrélation obtenue par l'EdE de SAFT, dans le travail de ces derniers, n'était pas meilleure que celle obtenue par l'EdE cubique de PR modifiée par Stryjek et Verra (1986) (PRSV). Cependant, les travaux qui ont examiné en détail l'application des EdE cubiques pour la corrélation de la solubilité des solutés solides dans un fluide supercritique sont ceux rapportés par Ashour et al. (2000), Ruckenstein et Shulgin (2001) et par Coimbra et al. (2006a). Ashour et al. ont utilisé les EdE cubiques de PR et de SRK combinées avec les règles de mélanges de van der Waals (vdW1 et vdW2), de Panagiotopoulos et Reid (1986) (PGR) et de Mukhopadhyay et Rao (1993) (MPR) pour corréler les données de solubilité de 41 systèmes binaires de mélanges fortement asymétriques composés de fluides supercritiques (dioxyde de carbone, éthane, éthylène, fluoroforme (CF<sub>4</sub>), monochlorotrifluorométhane (CClF<sub>3</sub>)) et de solides organiques (acides, alcools, aromatiques polynucléaires). Coimbra et al. ont utilisé les EdE cubiques de PR, de SRK et de PTV (Valerrama (1990)) combinées avec les règles de mélanges vdW1, vdW2, PGR et MPR pour corréler les données de solubilité de 4 anti-inflammatoires non stéroïdiens dans le CO<sub>2</sub> supercritique.

A partir des études de corrélations des données de solubilité par les EdE, mentionnées dans le tableau 1.6 d'une manière générale, ou particulièrement celles citées plus haut, les conclusions qui peuvent être tirées quant à la représentation de la solubilité de soluté solide par les EdE sont les suivantes :

- La complexité de l'équilibre solide phase supercritique de mélanges fortement asymétriques du à la présence des molécules volumineuses et polaires du soluté solide et des molécules petites et de faible polarité du solvant, fait en sorte qu'il n'y a pas d'EdE donnée avec une règle de mélange donnée qui peut représenter toutes les données d'équilibre pour tout les composés dans tout le domaine de température et de pression. Ceci est expliqué par les déviations qui peuvent varier largement pour un modèle donné d'un système binaire à un autre et parfois pour le même système d'une isotherme à une autre.
- Une forte sensibilité des déviations aux données des propriétés des corps purs (température critique, pression critique, facteur acentrique, pression de sublimation et volume molaire du soluté solide). Les données expérimentales de ces propriétés sont souvent non disponibles. Elles sont alors estimées par les méthodes de contributions de groupes. Même pour ces méthodes, vu leur importance, les efforts pour améliorer leur pouvoir de prédictions de ces propriétés n'ont pas cessé (voir les travaux récents de Nannoolal et al. (2004), Nannoolal et al. (2009) et Nannoolal et al. (2008)). Coimbra et al. (2006a) ont examiné la sensibilité des déviations aux méthodes d'estimation des propriétés critiques et du facteur acentrique des solutés

solides. Ils ont remarqué de très fortes variations des valeurs calculées de la solubilité. Tandis que Valderrama et Zavaleta (2005) ont étudié la sensibilité des déviations aux valeurs de la pression de sublimation des solutés solides. Ils ont constaté qu'une variation de  $\pm 10\%$  de la valeur de la pression de sublimation du soluté solide peut produire une déviation de 5% à 19% de la solubilité calculée.

### **1.3.2. Modélisation par les modèles basés sur la densité du solvant**

En ce qui concerne l'utilisation des modèles basés sur la densité du solvant pour la corrélation des données expérimentales de la solubilité de solutés solides dans une phase supercritique il faut noter que la majeure partie des travaux compilés dans le tableau 1.6 rapportent principalement des mesures expérimentales, et que la modélisation est souvent comme travail secondaire. C'est pourquoi il est fait souvent recours, dans ces travaux, aux modèles les plus simples, les plus connus et ceux qui nécessitent les moins de données de corps purs. En outre, chaque fois qu'un nouveau modèle est proposé des comparaisons sont faites avec les modèles précédents. De ce fait le modèle de CH est le plus cité dans la littérature, suivi des modèles de MT et de BR. Il faut noter aussi que la majorité des systèmes étudiés concernent des produits pharmaceutiques.

En ce qui concerne l'évaluation du pouvoir de corrélation des modèles semi empiriques, il n'existe pas de travaux avec une analyse statistique approfondie pour la même base de données afin d'évaluer la performance des différents modèles. Toutefois, les auteurs des travaux de Jouyban et al. (2002), de Ferri et al. (2004), de Su et Chen (2007) et de Sparks et al. (2008) ont essayé d'évaluer quelques modèles existants sur des bases de données relativement larges. Jouyban et al. (2002) ont utilisé une base de données de 106 systèmes binaires pour comparer statistiquement la performance des modèles de CH, dVA, YU et GO leur propre modèle (JB). Les auteurs suggèrent une supériorité globale de leur modèle par rapport aux modèles étudiés, cependant ils mentionnent qu'aucun des modèles ne donnait le meilleur résultat pour tous les systèmes. En outre, l'erreur (ERAM%) pour quelques systèmes dépassait les 100% n'indiquant aucune corrélation entre les données expérimentales et le modèle. Les auteurs rapportent une ERAM% globale moyenne de 33,5% pour le modèle de CH, 36,2% pour le modèle de dVA, 48,3% pour le modèle de YU, 27,1% pour le modèle de GO et 21,4% pour leur modèle. Ferri et al. (2004) ont comparé leur modèle avec ceux de CH, dVA, MT, BR et JB pour une base de données expérimentale de 16 systèmes de composés azoïques et dérivés de l'antraquinone. L'ERAM% globale moyenne dans cette étude est de 16,5% pour le modèle de MT, 15,1% pour le modèle de BR, 12,5% pour les modèles de dVA et de CH, 9,0% pour le modèle de JB et 12,1% pour leur modèle. Les mêmes remarques que celles

faites dans l'étude précédente sont à signaler sauf qu'ici on ne rapporte aucune déviation dépassant les 53%.

Su et Chen (2007) se sont basés dans leur étude sur une base de données expérimentale de 57 produits pharmaceutiques (stéroïdes, antioxydants, antibiotiques, analgésiques et des produits de groupes fonctionnels spécifiques) ou ils ont comparé les performances de corrélation des modèles de CH et MT avec le modèle proposé dans un travail antérieur par Cheng et al. (2002). Ces derniers se sont basés sur le modèle de la solution régulière couplé avec l'équation de Flory-Huggins. Dans leur modèle le volume molaire du soluté solide est le paramètre empirique à ajuster implicitement à partir des données de solubilité, puisque le logarithme de volume molaire est exprimé sous forme linéaire du logarithme de la densité du solvant. Il faut noter, cependant, que ce modèle requiert l'enthalpie de fusion et la température de fusion du soluté solide en plus des paramètres de solubilité du soluté et du solvant. En dépit de cette complexité les résultats rapportés ne suggèrent aucune supériorité de ce modèle par rapport aux modèles de CH et MT. L'ERAM% globale moyenne dans ce travail est de 13,0% pour le modèle de MT, 12,7% pour le modèle de CH et 16,5% pour leur modèle.

Dans un travail plus récent, Sparks et al. (2008) ont pour leur part considéré des systèmes très étudiés dans la littérature (naphtalène, anthracène, fluorène, hydroquinone, 1,5-naphthalenediamine, et cholestérol) pour comparer leur modèle avec ceux de CH, dVA, AL, MT, et BR. Due à l'incohérence dimensionnelle des modèles du type Chrastil, les auteurs de cette étude ont proposé des formes adimensionnelles pour les cinq modèles considérés en plus de leur modèle. Cependant aucune différence de performance n'a été constatée entre les deux formes. La comparaison montre que pour les modèles à trois paramètres ajustables (CH, MT et BR) les déviations sont très proches (16,5% à 17,9%). Pour le modèle à quatre paramètres ajustables de dVA la performance est meilleure avec une déviation de 13,4%. Le modèle de AL à cinq paramètres ajustables a une déviation globale moyenne de 11,8% tandis que celle du modèle (SP), à six paramètres ajustables, proposé par Sparks et al. est la plus faible (8,5%).

Pour les études de corrélation de la solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques par les modèles semi empiriques mentionnées dans le tableau 1.6 d'une manière générale et en particulier les études explicitées plus haut, les conclusions suivantes sont à relever :

**Tableau 1.6** Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X

Systèmes étudiés	Modèles utilisés	Référence
2,3-diméthyl 1-naphthalène, 2,6-diméthyl naphthalène, Phénanthrène et acide Benzoïque	PR	Kurnlk et al. (1981)
Aromatiques polynucléaires (naphtalène, phénanthrène, pyrène, anthracène)	SAFT	Economou et al. (1992)
Naproxen	PR, SRK	Ting et al. (1993)
Nifedipine et Nitrendipine	CH, KJ	Knez et al. (1995)
Aromatiques polycycliques (pyrène, chrysène, perylène, et benzo [ghi]perylène)	BR	Miller et al. (1996)
Ketoprofen, Piroxicam, et Nimesulide,	KJ	Macnaughton et al. (1996)
15 solutés solides dans 4 fluides supercritiques	CH, ZE et leur modèle	Guigard et Stiver (1998)
Antioxydants (acide ascorbique, ascorbyle palmitate, acide gallique, propyl gallate, lauryle gallate, $\alpha$ -tocophérol acide succinique et butyle hydroxyle anisole)	PR	Cortesi et al. (1999)
$\beta$ -carotène	PR	Mendes et al. (1999)
Aromatiques	MT	Mendez-Santiago et Teja (1999)
Ibuprophen	PR	Charoenchaitrakool et al. (2000)
Aromatiques polynucléaires (naphtalène, phénanthrène, pyrène, anthracène)	PR, SRK	Ashour et al. (2000)
Ketoprofen et acide vanilliné	PR	Stassi et al. (2000)
Aromatiques polynucléaires (naphtalène, phénanthrène, anthracène, acide benzoïque)	PR	Escobedo-Alvarado et al. (2001)
Aromatique, acide gras et alcools lourds dans CO <sub>2</sub> supercritique	PR	Huang et al. (2001)
2,3-diméthylanilin et 3-nitrotoluol	CH	Medina et Bueno (2001)
Aromatiques polynucléaires (naphtalène, phénanthrène, pyrène, anthracène, perylène) pénicilline V et G	SRK	Ruckenstein et Shulgin (2001)
Carbamazepine, diazépam, codéine, atropine, et lorazepam	BR	Yamini et al. (2001)
Acide Férule	CH	Sovova (2001)
Cholestérol et $\beta$ -carotène	vdW, RK, PR, MMM, PT, PRM	Hartono et al. (2001)
Benzoïn, propyle 4-hydroxybenzoate et acide mandelique	CH, MT, PR, SRK	Cheng et al. (2002a)
20 composés pharmaceutiques	PR, et leur modèle	Cheng et al. (2002b)
Anthracène, Phénanthrène, et Carbazole	SRK	Goodarznia et Esmailzadeh (2002)
106 systèmes binaires	CH, dVA, YU, GO; JB	Jouyban et al. (2002)
Dérivés du nitrophénol	CH	Shamsipur et al. (2002)
Composés phénoliques (acide 3,4-dihydroxybenzoïque, méthyle 3,4,5-trihydroxybenzoate et 3,4-dihydroxybenzaldehyde	PR, CH	Murga et al. (2002)
Naphtalène, Phénanthrène, Anthracène, Biphenyl Acide Benzoïque, 2-Naphthol Acridine, Vanilline	PR	Skerget et al (2002)
Composés aromatiques	SAFT	Zhong et Yang (2002)
Bisacodyl, Methimazole, Methylparaben, et Iodoquinol	BR	Asghari-Khiavi et Yamini (2003)
Solides organiques à poids moléculaires élevés	PR, SRK	Derevich et Gromadskaya (2003)
Esters	CH, PR	Ismadji et Bhatia (2003)
Trois acides trans-hydroxycinnamiques, (acide p-coumarique, acide caféique et acide férulique)	PR, CH	Murga et al. (2003)
Composé pharmaceutique, Naproxen	CH, ZE, MT, SA	Sauceau et al. (2003)
Phénazopyridine, propranolol, et méthimazole	BR	Yamini et al. (2003)
Flurbiprofen	CH	Duarte et al. (2004)
Benzocaïne, Métronidazole Benzoate, et Naproxen	BR	Garmroodi et al. (2004)
16 systèmes de composés azoïques et dérivés de l'antraquinone	CH, dVA, MT, BR, JB, FR	Ferri et al. (2004)

n-alcane (n-tétracosane, n-pentacosane, n-hexacosane, n-heptacosane et n-nonacosane)	MT	Furuya et Teja (2004)
Acide Palmitique	SRK, YU	Gordillo et al. (2004)
Cholestérol et ces esters	CH, KJ, PR	Huang et al. (2004a)
Aspirine	CH, KJ, PR	Huang et al. (2004b)
Colorants de dispersion de bleu 79:1, rouge 82 et jaune modifié 119	CH, MT	Lin et al. (2004)
Coenzyme Q10	CH	Matias et al. (2004)
Acide 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoïque (acide syringique) et acide 4-hydroxy-3-methoxybenzoïque (acide vanilliné)	CH, PR	Murga et al. (2004)
δ-tocophérol	PR, CH	Pereira et al. (2004)
2,3-dimethylnaphthalène, 2,6-dimethylnaphthalène, naphthalène, phénanthrène, anthracène, pyrène, acide benzoïque et caféine.	PR	Valderrama et Alvarez (2004)
Benzocaïne, Lidocaïne, et Procaïne	PR	Weinstein et al. (2004)
Molécules à intérêt biologique et pharmaceutique caféine, uracile et l'érythromycine	PR	Burgos-Solórzano et al. (2004)
Cholestérol+cospolvant (diéthyle éther), acétaminophène + cospolvant (éthanol)	PR	Wubbolts et al. (2004)
Pentachlorophenol et hexachlorobenzène	PR, SRK	Bezaze et Meniai (2005)
Naphtalène et acide benzoïque	RK, SRK, PR	Canas-Marín et al. (2005)
Spiroindolinonaphthoxazine colorant photochromique	CH, BR, MT, ZE PR, SRK	Coimbra et al. (2005)
Capsaïcine	MT, PR, CG-SJ	de la Fuente et al. (2005)
Acétazolamide	CH, MT	Duarte et al. (2005)
Pénicilline G	RK, SRK, PR	Gordillo et al. (2005)
Xanthone, Xanthène	CH, PR	Huang et al (2005)
Glucocorticoïdes inhalés	BR	Vatanara et al. (2005)
Composés aromatiques	PRSV, SAFT	Yang et Zhong (2005)
Naphtalène, Phénanthrène, Anthracène, Biphenyl et pyrène	PR	Valderrama et Zavaleta (2005)
12 Composés phénoliques (3,4-xylénol, acide benzoïque, acide salicylique, pyrocatechol, résorcinol, 2,5-xylénol protocatechuic, acide syringique, phénol, vanilline, acide <i>p</i> -anisique, 2-naphthol.	GCA	Fornari et al. (2005)
Intermédiaire racémique de paroxétine	CH	Bao et al. (2006)
4 Anti-inflammatoires non stéroïdiens (flurbiprofène, ketoprofène, naproxène et ibuprofène)	PR, SRK, PTV	Coimbra et al. (2006a)
Artemisinine	CH, BR, MT, PR SRK	Coimbra et al. (2006b)
Pyrazine et ces dérivées	PR	Shen et al. (2006)
Capsaïcine	PR	Valderrama et al. (2006)
β-carotène et lutéine	CH	Gomez-Prieto et al. (2007)
5 Statines (Fluvastatine, Lovastatine, Simvastatine Atrovastatine et Rosuvastatine)	CH, KJ, BR, MT	Hojjati et al. (2007)
N-phénylacétamide, 2-méthyl-N-phénylacétamide et 4-méthyl-N-phénylacétamide	CH, MT, PR, SRK	Huang et al (2007)
Diamines (1,5-naphthalédiamine, 4,4'-diaminodiphénylméthane, 1,10-décanediamine et 1,12-dodécanediamine)	CH, MT, PR	Khimeche et al. (2007)
Vanillines	CH	Knez et al. (2007)
Composés phénoliques	CH, RST	Saldana et al. (2007)
Acide Azélaïque	CH, MT, PR	Sparks et al. (2007)
57 produits pharmaceutiques (stéroïdes, antioxydants, antibiotiques, analgésiques et des produits de groupes fonctionnels spécifiques)	CH, MT	Su et Chen (2007)
Acide <i>o</i> -phthalique et acide <i>p</i> -aminobenzoïque	MT	Tian et al. (2007)
Astaxanthine	CH	Youn et al. (2007)

Naphtalène, Phénanthrène, Anthracène (dans différents fluides supercritiques)	PR	Faundez et al. (2007)
Photo-initiateur Irgacure® 2959	CH, BR, MT, PR	Coimbra et al. (2008a)
Diflunisal	PR	Coimbra et al. (2008b)
Progestérone	PR	Favareto et al. (2008)
Triocetylamine	CH, MT, BR	Ghaziaskar et Kaboudvand (2008)
Méthimazole, phénazopyridine et propranolol	MT PR, PZ, PRM	Housaindokht et Bozorgmehr (2008)
Salicylate de Méthyle	CH, PR	Ismadji (2008)
Tridodecylamine	MT, BR	Kaboudvand et Ghaziaskar (2008)
Diisopropoxititanium Bis (acétyle acétonate)	CH, PR	Montequi et al. (2008)
Dibenzofuran	CH, PR	Perez et al. (2008)
Iodopropynyl butyle carbamate	PR	Shin et Kim (2008)
Dérivées de l'antraquinone	PR	Shamsipur et al. (2008)
Acide nonanoïque (Pelargonique)	CH, AL modifié	Sparks et al. (2008a)
Naphtalène, anthracène, fluorène, hydroquinone, 1,5-naphthalenediamine, et cholestérol.	CH, dVA, AL, MT, BR, SP	Sparks et al. (2008b)
Oxymatine	BR	Su et al. (2008)
Anti-inflammatoires non stéroïdiens.	CH, MT	Su et Chen (2008)
Caféine, cholestérol, uracile et érythromycine	PR avec 4 modifications du terme d'attraction	Bozorgmehr et Housaindokht (2009)
Acide cinnamique, acide phénoxy acétique	SRK, PR, CH, MT	Chen et al. (2009)
Climbazole et triclocarbane	PR	Park et al. (2009)

1. Comme pour les EdE la complexité du phénomène d'équilibre solide phase supercritique est la raison pour laquelle qu'il n'existe pas de modèle unique qui fonctionne pour toutes les situations.
2. Même pour un système donné la qualité de corrélation peut varier largement avec les conditions de température et de pression, c'est pourquoi une erreur globale moyenne n'est pas suffisante pour évaluer la performance de corrélation.
3. Augmenter le nombre de paramètres empiriques ajustables n'améliore pas nécessairement la qualité de corrélation.
4. Les modèles qui dépendent des propriétés du soluté pur telles que les propriétés critiques, la température normale d'ébullition, la température du point triple, l'enthalpie de fusion et le paramètre de solubilité sont d'une part non pratiques, à cause de la non disponibilité de données expérimentales et précises d'un ou plusieurs de ces propriétés, et d'autre part ne garantissent nullement une supériorité absolue de la qualité de corrélation.



#### 1.4. Revues des travaux de modélisation des équilibres de phases par les réseaux de neurones artificiels

Durant les dernières années la littérature scientifique relative aux RNA s'est enrichie considérablement par la publication des travaux relatant des applications diverses telles que la corrélation de données expérimentales, diagnostics des défaillances des machines, contrôle de qualité, traitement de signal, modélisation et contrôle des procédés, toutes sujet d'intérêt en génie chimique. Dans cette revue critique l'accent est mis sur les applications des RNA pour la modélisation, dans le but de prédiction et/ou de corrélation, des propriétés physiques et les équilibres de phase. Les notions fondamentales sur RNA et la méthodologie adoptée dans ce travail pour la modélisation neuronale des équilibres de phases sont décrites dans le chapitre 3.

Les RNA peuvent être considérés comme un outil d'approximation universel avec une capacité inhérente d'extraire à partir des données expérimentales les relations hautement non linéaires et complexes entre les variables décrivant le système étudié. Ils constituent maintenant un outil de calcul efficace et robuste en génie des procédés. Himmelblau (2008) a récemment rendu un compte de vingt années d'expérience d'applications des RNA en génie chimiques.

En ce qui concerne leurs applications pour la corrélation et la prédiction des propriétés physiques et les équilibres de phase le nombre de travaux publiés est très peu comparativement aux autres applications en génie chimique. Le tableau 1.7 résume les travaux relatifs à l'estimation des propriétés physiques et les équilibres de phases par les RNA. Le tableau montre que les RNA de type "feedforward" (FFNN) sont les plus utilisés du fait que c'est le type les plus adapté aux problèmes de régression de données. En outre c'est le type de RNA par défaut pour le programme du langage de calcul scientifique MATLAB, bien connu et souvent cité comme étant le support d'application utilisé. Torrecilla et al. (2008) ont exploré différents types de RNA (Régression linéaire multiple (MLR), régression quadratique multiple (MQR), et les réseaux non linéaires de fonction de base radiale (RB) et perceptron multicouches (MLP)) pour la prédiction de la solubilité de dioxyde de carbone dans les liquides ioniques. Bernazzani et al. (2006) ont utilisé un RNA récurrents (RecNN) pour prédire l'énergie libre de Gibbs de solvation dans l'eau à partir de la structure moléculaire et les groupes fonctionnels du composé. Les travaux listés dans le tableau 1.7 peuvent être classés en trois groupes selon le type d'application d'estimation (pour des fins de corrélation et/ou de prédiction) : les applications des RNA pour l'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et des fractions pétrolières; les applications des RNA pour l'estimation des équilibres liquide vapeur des mélanges; et les applications pour l'estimation de la solubilité des solutés.

Concernant les applications pour l'estimation des propriétés physiques, habituellement estimées par les méthodes de contribution de groupes, telle que le point normal d'ébullition, la

température critique, la pression critique, la pression de vapeur des liquides, la capacité calorifique, enthalpie de vaporisation, entre autres, elles ont été passées en revue par Taskinen et Yliruusi (2003). Plus récent encore, on cite les travaux de Boozarjomehry et al. (2005) pour la caractérisation de propriétés critiques, facteur acentrique et poids moléculaire des substances pures et des fractions pétrolières, de Darwish (2007) pour la corrélation de la température critique, pression critique, et température normale d'ébullition des *n*-alcanes de longues chaînes, de Sozen et al. (2007) pour la prédiction des propriétés volumétriques et thermodynamiques d'un réfrigérant, de Souahi et al. (2008) et de Mohammadi et al. (2008) pour l'estimation des propriétés critiques et facteur acentrique des fractions pétrolières, et de Lazzus (2009a) pour la corrélation de la pression de vapeur de composés solides organiques et inorganiques. Il faut noter le couplage des méthodes de contribution de groupes aux RNA dans les travaux de Fekrache et Chitour (2008) pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières, de Valderrama et al. (2009) pour la prédiction de la densité des liquides ioniques, et de Lazzus (2009b) pour la prédiction des propriétés PVT des liquides ioniques.

Bien que les premiers travaux citant l'application potentielle des RNA pour le calcul des équilibres de phases (Petersen et al. (1994), Guimaraes et McGreavy (1995) et Sharma et al. (1999)) datent de l'avant dernière décennie, le tableau 1.7 montre que la majorité n'est apparue qu'après l'année 2004. Urata et al. (2002) ont estimé l'ELV en employant deux perceptrons multicouches. Les paramètres d'entrée pour le premier sont le point normal d'ébullition divisé par le poids moléculaire, densité et moment dipolaire des deux composants, la sortie est le signe négatif ou positif. La sortie du premier plus une entrée supplémentaire (fraction molaire d'un des deux composants dans la phase liquide), constituent les entrées du second MLP. La sortie est le logarithme du coefficient d'activité pour ce composant. Les coefficients d'activité sont ensuite utilisés pour le calcul de l'ELV. Ganguly (2003) a employé les fonctions de base radiale pour estimer l'ELV pour plusieurs systèmes binaires et ternaires.

Bilgin (2004) a utilisé un perceptron multicouche pour estimer l'ELV isobare pour chacun des mélanges binaires (méthyle cyclohexane – toluène et isopropanol – méthyle isobutyl cétone) en terme de coefficients d'activité. Mohanty (2005) a aussi utilisé un RNA de type FFNN avec une seule couche cachée pour estimer l'ELV à pression élevée, en terme de calcul flash par le choix de T et P comme entrées et les fractions de l'un des constituants du binaire dans les deux phases en équilibre comme sorties, pour chacun des trois systèmes étudiés. Les topologies des trois RNA optimisés sont 2:8:2, 2:5:2, et 2:6:2 pour les systèmes  $CO_2$ - éthyle caproate,  $CO_2$ - éthyle caprylate, et  $CO_2$ - éthyle caprate respectivement. Ses résultats de prédictions des deux sorties des RNA optimisés montrent que les déviations pour la composition la phase vapeur sont plus importantes que celles de la phase liquide. Le même auteur, dans un autre article (Mohanty (2006)), rapporte

l'utilisation d'un MLP pour l'estimation de l'ELV du système binaire ( $CO_2$ -difluoromethane), mais cette fois en terme de calcul de point de bulle.

Schmitz et al. (2006) ont utilisé les FFNN et PNN (sont des formes de réseaux de fonctions de base radiales RBF) pour les problèmes de stabilité de phase. Coquelet et al. (2006) ont mentionné sans détail l'utilisation de MLP pour la représentation PpT du système ternaire constitué du diméthyle éther et les réfrigérants *R134a* et *R125*. Karimi et Yousefi (2007) pour leur part ont utilisé les RNA de façon identique à celle de Mohanty (2005) pour un calcul flash de systèmes de réfrigérants avec  $CO_2$  et  $CS_2$ . Dans le travail de Nguyen et al. (2007) le problème de point de bulle des systèmes ternaires (Eau-éthanol-2-propanol. Ethanol-1-propanol-Eau) purs et saturés de sels (*NaCl*, *KCl* et *CuSO<sub>4</sub>*) est estimé par les RNA. Le réseau optimisé a une topologie de 8:6:7:4 dont les huit sorties sont les fractions molaires des trois composés dans la phase liquide, la température critique, la pression critique et le facteur acentrique du solvant et les rayons du cation et de l'anion du sel. Les quatre sorties sont la température de bulle et les fractions molaires des trois composés dans la phase vapeur.

Yamamoto et al. (2007) ont utilisé les RNA pour prédire les constantes du modèle de coefficient d'activité de Margules. Ce modèle avec les constantes prédites est alors utilisé pour estimer l'ELV de 436 systèmes binaires. Le RNA proposé par Ghanadzadeh et Ahmadifar (2008) utilise trois entrées (pression, fractions molaires de l'un des constituants du binaire dans les deux phases) et calcul la température comme sortie. Ce choix de variables d'entrée et de sortie non seulement il ne représente aucune forme connue de calcul de l'ELV (calcul de point de bulle ou de rosée, calcul flash) mais aussi il est en contradiction avec la règle des phases.

L'un des premiers travaux qui ont examiné l'application des RNA pour la prédiction de la solubilité de solutés solides dans un solvant est celui de Huuskonen et al. (1998) ou il est rapporté l'optimisation d'un MLP d'une topologie de 23:5:1. La base de données est constituée de 211 composés pharmaceutiques de différentes classes structurales, chimiques et thérapeutiques. Parmi les 23 variables d'entrée 14 (type d'atomes) sont des indices électro topologiques et le reste des indices topologiques. La sortie est la solubilité aqueuse. Jouyban et al. (2004) ont étudié la modélisation, par RNA, de la solubilité de l'anthracène dans des systèmes de solvants binaires et ternaires. Ils ont abouti à deux topologies optimales, une pour les systèmes binaires (6:6:1) et une pour les systèmes ternaires (9:6:1). Jouyban et al. (2007) ont utilisé un MLP pour prédire la solubilité de 40 composés pharmaceutiques dans le  $CO_2$  supercritique. La topologie proposée (15:4:1) est constituée de 15 neurones d'entrée représentant la température, la pression et le reste des descripteurs physico-chimiques calculés par le logiciel HyperChem® en se basant sur des méthodes semi empirique de la mécanique quantique, 4 neurones dans la couche cachée et le neurone de sortie représentant la solubilité.

**Tableau 1.7** Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives à l'application des RNA pour l'estimation des propriétés physiques et les équilibres de phases.

Type de RNA	Type d'application	Référence
Non mentionné	Estimation du coefficient d'activité basée sur la méthode de contribution de groupes	Petersen et al. (1994)
Non mentionné	Estimation de l'ELV en terme of point de bulle du mélange binaire benzène -toluène	Guimaraes et McGreavy (1995)
FFNN	Prédiction de la solubilité aqueuse de produits pharmaceutiques basée sur la topologie moléculaire	Huuskonen et al. (1998)
FFNN	Equilibre liquide vapeur de mélanges binaires	Sharma et al. (1999)
FFNN	Equilibre liquide vapeur de système électrolytes-mélanges de solvants.	Iliuta et al. (2000)
FFNN	Solubilité de C <sub>60</sub> dans plusieurs solvants.	Kiss t al. (2000)
Non mentionné	Constante de la loi de Henry pour les systèmes composés organiques-eau à 25°C.	English et Carroll (2001)
FFNN	Propriétés thermodynamiques d'hydrocarbones halogénés	Scalabrin et al. (2002)
FFNN	Equilibres chimiques	Havel et al. (2002)
FFNN hybride	Détermination des règles de mélanges pour l'EdE de BACK.	Bravo-Sanchez et al. (2002)
FFNN	Estimation de l'ELV de systèmes binaires contenant des hydrofluoroethers et composés polaires	Urata et al. (2002)
FBR	Estimation de l'ELV de systèmes binaires et ternaires :	Ganguly (2003)
FFNN	Estimation de l'ELV de systèmes complexes du procédé de synthèse de l'urée à partir de l'ammoniac et le CO <sub>2</sub> .	Piotrowski et al. (2003)
FFNN	Propriétés thermodynamiques à partir de propriétés volumétriques	Laugier et Richon (2003)
FFNN	Equilibre liquide vapeur isobare de mélanges binaires (méthyle cyclohexane – toluène et Isopropanol–méthyle isobutyl cétone) en terme de coefficients d'activité.	Bilgin (2004)
FFNN	Solubilité de l'anthracène dans des solvants organiques en systèmes ternaires	Jouyban et al. (2004)
FFNN	Propriétés critiques et facteur acentrique des corps purs et des fractions pétrolières.	Boozarjomehry et al. (2005)
FFNN	Modélisation de l'équilibre ternaire (isomères 2,6- et 2,7- diméthyle naphthalène dissout dans le CO <sub>2</sub> supercritique) d'adsorption	Jha et Madras (2005)
FFNN	Modélisation de la solubilité de 4 protéines dans des solutions sels.	Naik et Bhagwat (2005)
FFNN	Estimation de l'ELV de mélanges binaires (esters - CO <sub>2</sub> supercritique)	Mohanty (2005)
WNN	Solubilité de 25 anthraquinones dans le CO <sub>2</sub> supercritique	Tabaraki et al. (2005)
FFNN	Estimation de l'ELV de systèmes contenant des réfrigérants	Coquelet et al. (2006)
FFNN	Stabilité des phases pour les équilibres liquide-liquide-vapeur	Schmitz et al. (2006)
FFNN	Estimation de l'ELV d'un mélange binaire (CO <sub>2</sub> -difluoromethane).	Mohanty (2006)
RecNN	Energie libre de Gibbs de solvation dans l'eau.	Bernazzani et al (2006)
WNN	Solubilité de 21 colorants azoïques dans le CO <sub>2</sub> supercritique	Tabaraki et al. (2006)
FFNN	Température critique, pression critique, et température normale d'ébullition des <i>n</i> -alcane de longues-chaînes	Darwish (2007)
FFNN	Propriétés volumétriques et thermodynamiques d'un réfrigérant	Sozen et al. (2007)
FFNN	Conductivité thermique du propane à pression atmosphérique	Karabulut et Koyuncu (2007)
FFNN	Densité de mélanges ethane-CO <sub>2</sub> et ethane-H <sub>2</sub> S.	Laugier et al. (2007)
FFNN	Estimation de l'ELV de mélanges binaires contenant des réfrigérants	Karimi et Yousefi (2007)
FFNN	Estimation de l'ELV de mélanges ternaires saturés de sels.	Nguyen et al. (2007)
FFNN	Estimation de l'ELV de mélanges binaires. Prédiction des constantes de l'équation de Margules et les constantes de l'équation de Reidel pour la pression de vapeur.	Yamamoto et Tochigi (2007)
FFNN	Solubilité de 40 produits pharmaceutiques dans le CO <sub>2</sub> supercritique	Jouyban et al. (2007)
FFNN	Propriétés critiques et facteur acentrique des fractions pétrolières.	Souahi et al. (2008)
FFNN	Propriétés thermodynamiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières	Fekrache et Chitour (2008)
FFNN	Température du point flash des corps purs	Gharagheizi et al. (2008)
FFNN	Propriétés critiques et facteur acentrique des fractions pétrolières.	Mohammadi et al. (2008)
FFNN	Conductivité thermique des gaz purs à pression atmosphérique	Eslamloueyan et Khademi (2008)

FFNN	Propriétés de transport (viscosité, conductivité thermique, tension superficielle et coefficient de diffusion de Fick) du système éthanol - eau.	Haelssig et al. (2008)
FFNN	Equilibre liquide vapeur de mélanges binaires (tert-butanol + 2-ethyl-1-hexanol) et (n-butanol + 2-ethyl-1-hexanol)	Ghanadzadeh, et Ahmadifar (2008)
FFNN	Solubilité des dérivées d'anthraquinone de l'anthrone et de xanthone dans le CO <sub>2</sub> supercritique.	Hemmateenejad et al. (2008)
FFNN	Constante de la loi de Henry pour l'équilibre liquide vapeur.	Safamirzaei et al. (2008)
FFNN hybride	Solubilité de $\alpha$ -pinène dans le CO <sub>2</sub> supercritique pour la modélisation de l'extraction par fluide supercritique.	Kamali et Mousavi (2008)
MLR, MQR, RB, MLP	Solubilité de CO <sub>2</sub> dans les liquides ioniques à des conditions sub et supercritiques.	Torrecilla et al. (2008)
FFNN	Pression de vapeur de composés solides organiques et inorganiques.	Lazzús (2009a)
FFNN	Prédiction des propriétés $\rho$ TP des liquides ioniques	Lazzús (2009b)
FFNN	Densité des liquides ioniques	Valderrama et al. (2009)

Les travaux de Tabaraki et al. (2005), Tabaraki et al. (2006) et Hemmateenejad et al. (2008) concernent des produits de teinture ayant une relation la technique de teinture des textiles et des fibres polymériques par fluide supercritique (Supercritical Fluid Dyeing). Ils ont tous adopté une procédure similaire à celle de Jouyban et al. (2007) sauf que le nombre de descripteurs physico-chimiques calculés par le même logiciel HyperChem® pour la couche d'entrée du RNA est 6, 8 et 20 respectivement. Kamali et Mosavi (2008) ont couplé les RNA avec l'EdE de PR avec la règle de mélange de vdW2 pour prédire la solubilité de  $\alpha$ -pinène dans le dans le CO<sub>2</sub> supercritique. Pour 30 points expérimentaux le RNA a la température et la pression d'extraction comme entrée, la solubilité comme sortie et une couche cachée de trois neurones.

## 1.5. Conclusions

Le passage en revue de la littérature réalisé dans ce travail fait sortir principalement les points suivants :

- Les procédés utilisant la haute pression, tels que la technologie des fluides supercritiques et la récupération assistée du gaz et pétrole, ont reçu une attention particulière durant les deux dernières décennies reflétée par le nombre croissant de travaux publiés relatifs aux mesures expérimentales et la modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques et le comportement de phases des composés traités dans ces procédés (produits pharmaceutiques, différents produits hydrocarbures, et leur mélanges avec le dioxyde de carbone et l'azote).
- Vu son importance pour la simulation, la conception, le contrôle et l'optimisation de ces nouveaux procédés utilisant la haute pression, la modélisation des équilibres de phase dans le but de prédiction et/ou de corrélation a été et continue d'être le sujet d'intérêt de nombreux travaux de recherche.
- Alors que la modélisation des équilibres liquide vapeur à pressions élevées par les équations d'état continue d'être l'approche la plus adoptée, quoique complexe, parfois laborieuse en

terme de calcul numérique itératif, très souvent faisant recours à certaines sortes d'empirisme par l'introduction de paramètres ajustable à partir des données expérimentales, les réseaux de neurones artificiels, ont été présentés comme alternative potentielle bien que ceci nécessite davantage de recherche.

- La complexité des l'équilibres liquide vapeur et solide phase supercritique de mélanges fortement asymétriques, fait en sorte qu'il n'y a pas d'EdE donnée avec une règle de mélange donnée qui peut représenter toutes les données d'équilibre pour tout les composés dans tout le domaine de température et de pression. Ceci est expliqué par les déviations qui peuvent varier largement pour un modèle donné d'un système binaire à un autre et parfois pour le même système d'une isotherme à une autre.
- La modélisation par les EdE est très sensible aux données des propriétés des corps purs (température critique, pression critique, facteur acentrique, pression de sublimation et volume molaire du soluté solide). Les données expérimentales de ces propriétés sont souvent non disponibles. Leurs estimations par les méthodes de contributions de groupes ajoutent un facteur supplémentaire d'incertitude des prédictions.
- L'approche simplificatrice des modèles semi empiriques basés sur la densité du solvant n'a pas encore abouti à un modèle unique pour une corrélation fiable de la solubilité du soluté solide dans un fluide supercritique avec ou sans solvant qui peut être utilisé pour tout les systèmes et pour tout le domaine de température et de pression.
- Les difficultés d'estimation avec précision et aisance des équilibres liquide vapeur et la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques par les modèles paramétriques (EdE et modèles basés sur la densité du FSC) ont mené à des tentatives de modélisation par les RNA qui peuvent être qualifiés de modèle de boîte noire.
- La modélisation neuronale, telle que appliquée dans les travaux antérieurs passés en revue, présente deux avantages par rapport à la modélisation paramétrique traditionnelle. Le premier est le fait de permettre de ne poser aucune hypothèse, a priori, sur la forme de relation qui unit les différentes variables, mais plutôt, de la déduire à partir des données. Le deuxième avantage est le fait de ne pas se fonder sur les spécifications des variables d'état et, alors, elle est robuste aux erreurs de spécification qui affectent, au contraire, la modélisation paramétrique.
- Par conséquent, la modélisation neuronale constitue une alternative prometteuse, ou du moins un outil complémentaire, à la modélisation paramétrique, puisque les modèles neuronaux sont dotés de propriétés de non linéarité, d'approximateurs universels et parcimonieux de fonctions.

- Cependant, le défi auquel le modélisateur neuronal doit faire face est qu'il n'y a pas de théorie qui permet de déterminer le modèle neuronal optimal. Le développement d'un modèle neuronal relève plus de l'art que de la science.

## **CHAPITRE 2**

**CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE  
VAPEUR ET DE LA SOLUBILITE DES  
SOLUTES SOLIDES DANS LES  
FLUIDES SUPERCRITIQUES PAR LES  
EQUATIONS D'ETAT.**



## CHAPITRE 2

### CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR ET DE LA SOLUBILITE DES SOLUTES SOLIDES DANS LES FLUIDES SUPERCRITIQUES PAR LES EQUATIONS D'ETAT.

#### 2.1. Introduction

Dans plusieurs industries utilisant la technologie des fluides supercritiques ou d'une manière générale les procédés de hautes pressions, des mélanges de composés, très souvent asymétriques, sont manipulés dans des opérations de réactions et de séparations. La conception de telles opérations exige les estimations quantitatives des propriétés partielles d'équilibre de mélanges de fluides. Il est préférable que de telles estimations soient basées sur des données expérimentales fiables pour le mélange en particulier aux conditions de température, la pression et la composition des composés en questions. Malheureusement, de telles données ne sont pas toujours disponibles. Assez souvent, seulement des données partielles sont disponibles et il est nécessaire de réduire et de corrélérer ces données limitées pour faire les meilleures interpolations et extrapolations possibles.

Dans des calculs d'équilibre de phase, on a besoin de connaître des propriétés partielles et pour les trouver, on doit généralement différencier ces données par rapport à la composition. Chaque fois que des données expérimentales sont différenciées, il y a une perte de précision, souvent une perte sérieuse. Du moment que les propriétés partielles plutôt que totale, sont nécessaires pour l'équilibre de phases, il n'est pas surprenant que les calculs d'équilibre de phase soient souvent plus difficiles et moins précis que ceux des autres propriétés rencontrées dans la conception de procédés chimiques.

Les équations d'état (EdE) sont un des outils de calcul les plus importants utilisés dans les conception des procédés chimiques pour l'estimation des propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges et des équilibres entre phases, en particulier pour les équilibres de phases à pressions élevées où la méthode des modèles de l'énergie d'excès de Gibbs (méthode de coefficient d'activité) présente ces limites d'application.

Bien qu'il existe un nombre très important de logiciels pour le calcul des équilibres de phases, leur utilisation n'est pas toujours possible dans un travail de recherche, car elle nécessite l'acquisition d'une licence pour les logiciels commerciaux, une autorisation des auteurs pour les applications shareware. Pour permettre une comparaison des résultats de la modélisation neuronale des équilibres liquide vapeur et de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques avec ceux des résultats de modélisation par les EdE nous avons utilisé nos propres programmes de calcul par les EdE. Pour l'élaboration de ces programmes, notre choix c'est porté sur l'EdE cubique de Peng-Robinson, la plus citée dans la littérature, et l'EdE de PC-SAFT, à

fondement théorique qui suscite actuellement un intérêt particulier et qui considérée comme étant l'EdE la plus prometteuse. L'objectif, donc, de ce chapitre est de présenter brièvement les notions de base pour le calcul de l'équilibre liquide vapeur et de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritique par les EdE, et la mise en équation de ce calcul à travers l'application des EdE de PR et de PC-SAFT.

## 2.2. Potentiel chimique et critère d'équilibre de phases

L'équilibre est une condition statique où les propriétés macroscopiques ne subissent aucune variation avec le temps. Ceci implique un équilibre de tous les potentiels ou gradients, qui pourraient causer leur variation. Cependant, à l'échelle microscopique, les conditions ne sont pas statiques, les molécules qui forment une phase à un instant donné ne sont plus les mêmes à un autre instant, les molécules ayant des vitesses élevées et qui sont près de l'interface arrivent à vaincre les tensions superficielles et passent à l'autre phase. Cependant le taux de passage dans les deux directions est le même.

Les conditions d'équilibre d'un système fermé ou ouvert découlent des équations fondamentales de la thermodynamique et plus particulièrement celle de l'énergie de Gibbs " $G$ ". Pour un système fermé, l'énergie de Gibbs totale, à température et pression constantes, est minimale (Smith et al. (2001)).

$$dG = -SdT + VdP = 0 \quad (2.1)$$

Pour un système ouvert (plusieurs phases homogènes existent), l'équation fondamentale de Gibbs pour une phase  $\pi$  donnée à  $NC$  constituant s'écrit:

$$dG^\pi = -S^\pi dT + V^\pi dP + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\pi dn_i^\pi \quad (2.2)$$

L'équilibre du système ouvert implique que l'énergie de Gibbs totale, correspondant à la somme des énergies de Gibbs de chacune des phases existantes (système fermé), est également minimale, donc, l'équation (2.1) devient:

$$dG = \sum_{i=1}^{\pi} dG^i = 0 \quad (2.3)$$

Cette équation conduit à l'égalité des potentiels chimiques du constituant  $i$  dans toutes les phases (à température et pression constantes) (Smith et al. (2001)):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.4)$$

En utilisant la définition de la fugacité d'un composé  $i$  en mélange:

$\mu_i(T, P, z) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{f_i}{P^0}\right)$ , le système d'équation 2.4 est équivalent à :

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.5)$$

Les systèmes d'équations 2.4 ou 2.5 sont le point de départ de tous les calculs d'équilibres entre phases. Dans les cas particuliers de l'équilibre liquide vapeur et de l'équilibre solide phase supercritique l'équation 2.5 s'écrit respectivement :

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.6)$$

$$f_i^S = f_i^{SC} \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.7)$$

### 2.3. Calcul de fugacités et de coefficient de fugacité

Pour caractériser le comportement d'un système donné par rapport à un état de référence, Lewis introduisit le concept de fugacité. La fugacité exprime la tendance à l'échappement d'un constituant  $i$  vers la phase vapeur.

#### 2.3.1. Fugacité du corps pur

Pour un corps pur, la fugacité  $f$  joue le rôle que jouait la pression pour un gaz parfait par rapport aux variations isothermes de l'enthalpie libre.

Pour un gaz parfait à température constante l'enthalpie libre d'un corps pur est donnée par :

$$G_i^{ig} = RT \ln P + C(T) \quad (2.8)$$

$C(T)$  représente une constante d'intégration.

L'équation 2.8 représente l'origine du concept de fugacité, puisque une équation analogue, où la pression est remplacée par une nouvelle propriété (fugacité), donne l'enthalpie libre d'un corps pur de fluide réel :

$$G_i = RT \ln f_i + C(T) \quad (2.9)$$

La différence entre les équations 2.9 et 2.8 représente l'écart par rapport à l'idéalité aux mêmes conditions de  $T$  et  $P$ . Cet écart défini par l'enthalpie libre résiduelle,  $G^R$ , est l'origine de définition d'une autre propriété de corps pur,  $\phi_i$  (coefficient de fugacité), pour la mesure de cet écart :

$$G_i^R \equiv G_i - G_i^{ig} = RT \ln \frac{f_i}{P} = RT \ln \phi_i \quad (2.10)$$

On utilise les relations suivantes, obtenue à partir de la relation  $dG = RTd \ln f = VdP$  : Pour une équation explicite en variables  $Z$  et  $P$  :

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P}, \quad \text{à } T = \text{Constante} \quad (2.11)$$

Pour une équation explicite en variables  $Z_i$  et  $V$  :

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V (1 - Z_i) \frac{dV}{V} - \ln Z_i + Z_i - 1, \quad \text{à } T = \text{Constante} \quad (2.12)$$

Ces relations permettent le calcul des fugacités que se soit pour la phase vapeur ou liquide, à partir des données expérimentales PVT ou à partir des équations d'état volumétriques du corps pur explicite en volume ou en pression.

Si pour la phase liquide on ne considère pas une équation d'état, la fugacité sera calculée par (Poling et al. (2001)) :

$$f_i^L(T, P) = P_i^{sat}(T) \cdot \phi_i^{sat}(T) \cdot \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^L(T, P) dP \right] \quad (2.13)$$

Le terme en exponentiel est appelé facteur de Poynting, à pression modérée ( $< 1 \text{ MPa}$ ) il est voisin de l'unité.

### 2.3.2. Fugacité des mélanges

Pour les mélanges, une des équations suivantes, dérivant de la définition de l'enthalpie libre molaire partielle, est utilisée :

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z, \quad i = 1, \dots, NC \quad (2.14)$$

Où :  $\phi_i = \frac{f}{x_i P}$ .

Le coefficient de fugacité d'un composant dans un mélange dépend donc de la température, la pression et la composition de ce mélange.

### 2.4. Approches de calcul des équilibres de phases

Il existe principalement deux types d'approches pour modéliser les équilibres entre phases, l'approche symétrique dite Phi/Phi " $\phi - \phi$ " et l'approche dissymétrique dite Gamma/Phi " $\gamma - \phi$ ". L'une ou l'autre de ces deux approches peuvent être choisies selon, la nature des constituants présents, ainsi que les conditions de pression et de température. Pour les hautes pressions et au

voisinage des points critiques, l'approche " $\phi - \phi$ " donne de meilleurs résultats. Aux basses pressions et pour des solutions fortement non idéales, l'approche " $\gamma - \phi$ " est, généralement, mieux adaptée (Sandler (1999)).

#### 2.4.1. L'approche dissymétrique

Cette approche utilise une EdE pour la phase vapeur et un modèle de coefficient d'activité pour la phase liquide. L'équation de l'équilibre s'écrit donc (Smith et al. (2001)) :

$$y_i \phi_i^V P = x_i \gamma_i f_i^L, \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.15)$$

En remplaçant la fugacité du constituant  $i$  dans la phase liquide par son expression de l'équation 2.13, on obtient l'équation de base de la formulation " $\gamma - \phi$ " de l'équilibre liquide vapeur.

$$y_i \phi_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat}(T) \phi_i^{sat}(T) \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^L(T, P) dP \right], \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.16)$$

Ou encore

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}, \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.17)$$

$$\text{Avec } \Phi_i = \frac{\phi_i^V}{\phi_i^{sat}} \exp \left[ - \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^L(T, P) dP \right] \quad (2.18)$$

Puisque le facteur de Poynting (le terme en exponentiel) est proche de l'unité pour les pressions basses à modérées le facteur  $\Phi_i$  est réduit à  $\frac{\phi_i^V}{\phi_i^{sat}}$ .

L'approche " $\gamma - \phi$ " est très efficace pour les pressions basses à modérées aussi bien pour les mélanges non polaires que polaires. Cependant à pressions élevées, cette approche devient imprécise surtout à l'approche du point critique de la solution ou bien en présence d'un composé supercritique. En outre l'utilisation de différentes formules pour le calcul des fugacités de la phase vapeur et de la phase liquide provoque une discontinuité lorsque le mélange s'approche du point critique. Cela peut causer aussi bien des calculs imprécis que des difficultés considérables de convergence, particulièrement pour les propriétés de la phase liquide (Poling et al. (2001)). Suite à ces inconvénients, les calculs d'équilibre liquide vapeur utilisant la même EdE tant pour la phase vapeur que pour la phase liquide (pour les phases liquides dans le cas de l'équilibre liquide liquide vapeur) sont plus commodes.

### 2.4.2. L'approche symétrique

L'approche symétrique utilise, donc, une équation d'état pour chacune des phases du système. L'équation de base exprimant le critère d'équilibre entre les phases liquide et vapeur est alors :

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P = x_i \phi_i^L P = f_i^L ; \quad i = 1, \dots, NC \quad (2.19)$$

La constante d'équilibre est généralement utilisée dans les logiciels de simulation des procédés :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} ; \quad i = 1, \dots, NC \quad (2.20)$$

Pour obtenir  $\phi_i^V$ , nous avons besoin de la composition de vapeur,  $y_i$ , et le volume de la vapeur,  $V^V$ , tandis que pour la phase liquide, nous avons besoin de la composition liquide,  $x_i$ , et le volume du liquide,  $V^L$ . Puisque des conditions d'état sont d'habitude spécifiées par la température et la pression, les volumes sont obtenus par la résolution de la relation PVT de l'EdE.

$$P = P(T, V^V, \mathbf{y}) \quad (2.21)$$

$$P = P(T, V^L, \mathbf{x}) \quad (2.22)$$

En principe, les équations 2.19 à 2.21 sont suffisantes pour trouver toutes les constantes d'équilibre ( $K_i ; i = 1, \dots, NC$ ) d'un système multi-composants et multiphasiques. Ce type de calcul n'est pas limité seulement aux pressions élevées. Cependant une difficulté inhérente à cette approche est que les relations exprimant les EdE sont fortement non-linéaires. Leur résolution exige des méthodes de calcul itératif avec des caractéristiques d'initialisation est de convergence efficaces pour obtenir des solutions finales.

### 2.5. Calcul des équilibres liquide vapeur : mise en équations et algorithmes

Les équations base pour le calcul des équilibres liquide vapeur sont :

Les NC équations exprimant le critère d'iso-fugacité :

$$x_i \phi_i^L - y_i \phi_i^V = 0, \quad i = 1, \dots, NC \quad (2.23)$$

Les NC équations donnant les coefficients de fugacité des NC composants dans la phase liquide en utilisant une EdE :

$$\phi_i^L = f_i(T, P, Z^L, \mathbf{x}), \quad i = 1, \dots, NC \quad (2.24)$$

Les NC équations donnant les coefficients de fugacité des NC composants dans la phase vapeur en utilisant une EdE :

$$\phi_i^V = f_i(T, P, Z^V, \mathbf{y}), \quad i = 1, \dots, NC \quad (2.25)$$

Deux équations donnant les coefficients de compressibilité de la phase liquide et la phase vapeur en utilisant une EdE :

$$Z^L = Z(T, P, \mathbf{x}) \quad (2.26)$$

$$Z^V = Z(T, P, \mathbf{y}) \quad (2.27)$$

Deux équations de conditions de sommabilité des fractions molaires des deux phases :

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i - 1 = 0 \quad (2.28)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i - 1 = 0 \quad (2.29)$$

Ces (3NC+4) équations engendrent (4NC+4) variables  $\{ \mathbf{x}, \mathbf{y}, \phi^L, \phi^V, Z^L, Z^V, T, \text{ et } P \}$ . Ceci signifie la fixation de NC variables afin de déterminer le reste (3NC+4) des variables de l'état d'équilibre. Selon les variables fixées on distingue les quatre problèmes suivants de calcul de l'ELV :

Variables fixées	Variables calculées	Nom du problème
$P, x_i \quad i = 1, \dots, NC - 1$	$T, x_{NC}, \mathbf{y}, \phi^L, \phi^V, Z^L, Z^V$	Température de bulle
$T, x_i \quad i = 1, \dots, NC - 1$	$P, x_{NC}, \mathbf{y}, \phi^L, \phi^V, Z^L, Z^V$	Pression de bulle
$P, y_i \quad i = 1, \dots, NC - 1$	$T, y_{NC}, \mathbf{x}, \phi^L, \phi^V, Z^L, Z^V$	Température de rosée
$T, y_i \quad i = 1, \dots, NC - 1$	$P, y_{NC}, \mathbf{x}, \phi^L, \phi^V, Z^L, Z^V$	Pression de rosée

Les organigrammes de calcul de ces quatre problèmes sont donnés, respectivement par les figures 2.1 à 2.4 (Smith et al. (2001)).

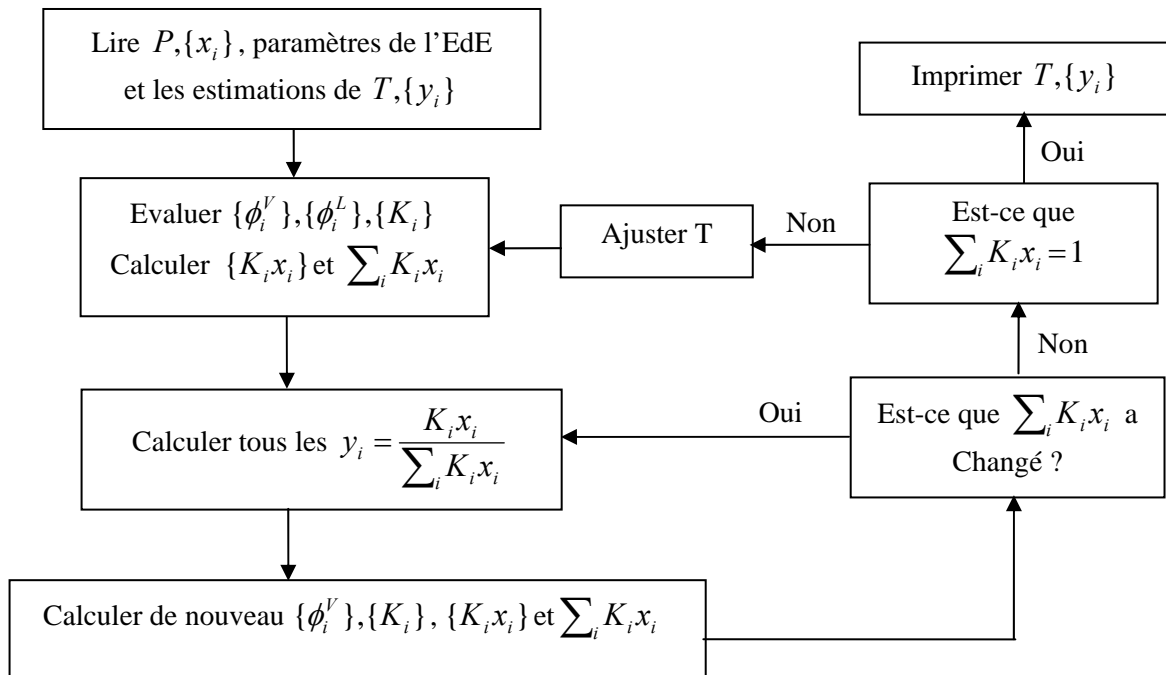


Figure 2.1: Organigramme de calcul de la température de bulle par les EdE.

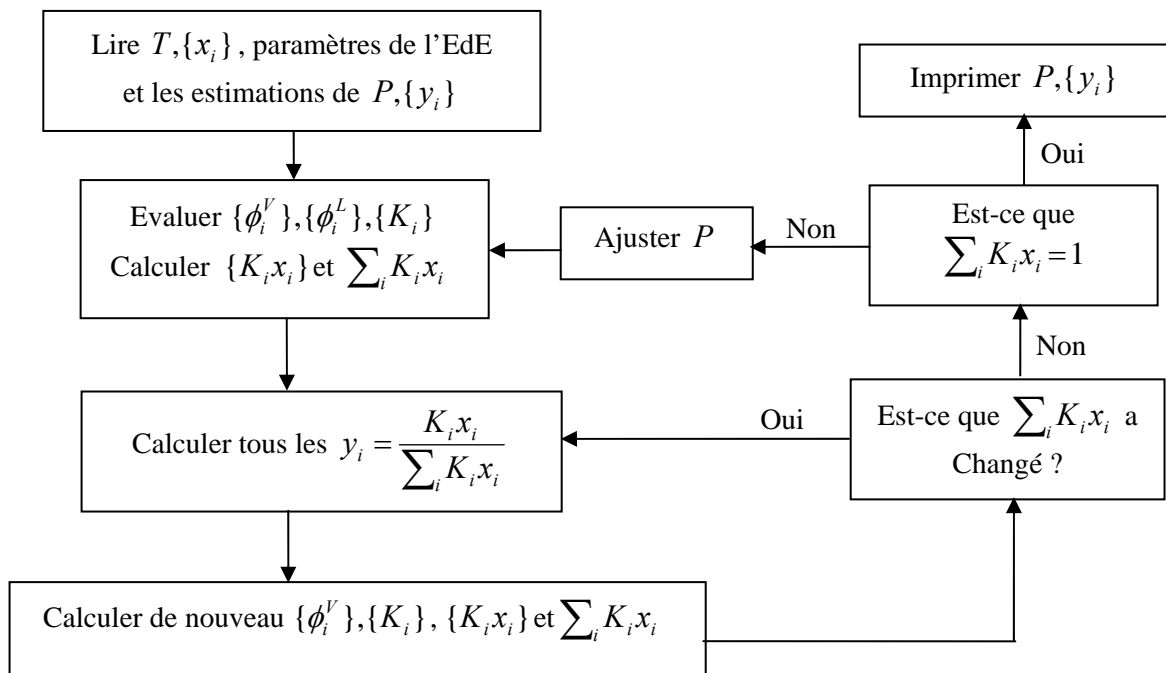


Figure 2.2: Organigramme de calcul de la pression de bulle par les EdE.



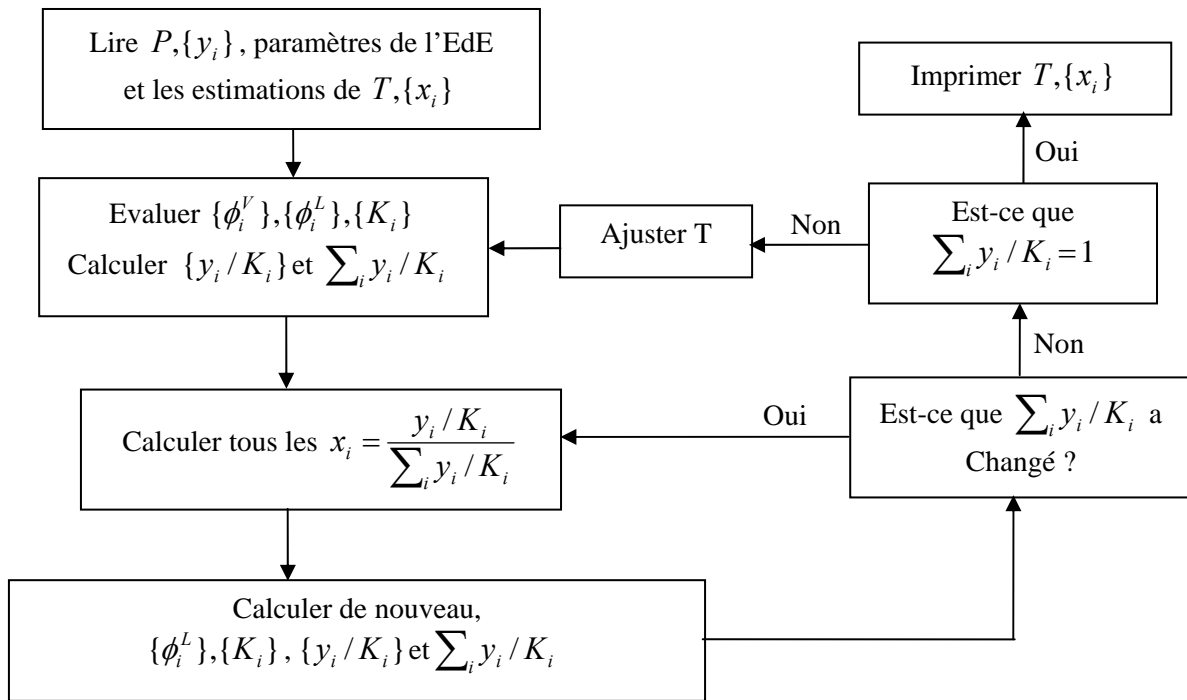


Figure 2.3: Organigramme de calcul de la température de rosée par les EdE.

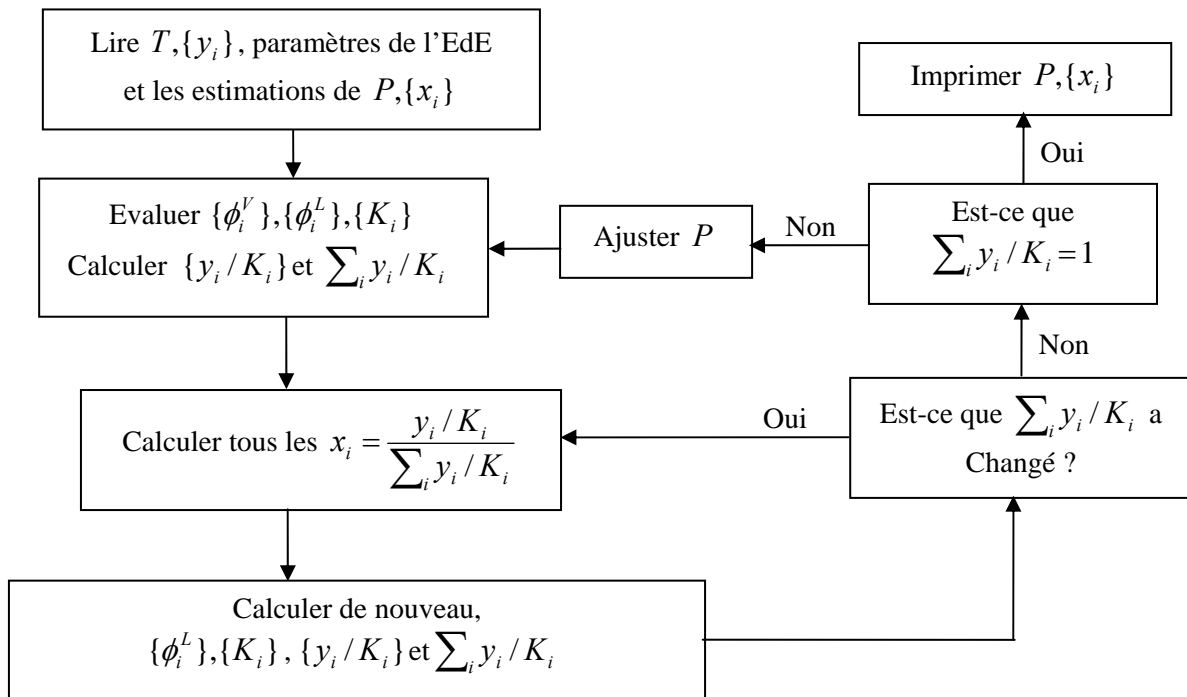


Figure 2.4: Organigramme de calcul de la pression de rosée par les EdE.

## 2.6. Calcul de la solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques

Aux températures inférieures à la température du point triple un corps pur solide peut s'évaporer. L'équilibre solide vapeur est représenté sur un diagramme PT par la courbe de sublimation (Figure 2.5). La pression de saturation (pression de sublimation) de cet équilibre à une température est généralement très faible est difficile à déterminer expérimentalement particulièrement pour les solides à poids moléculaires élevés et très peu volatiles.

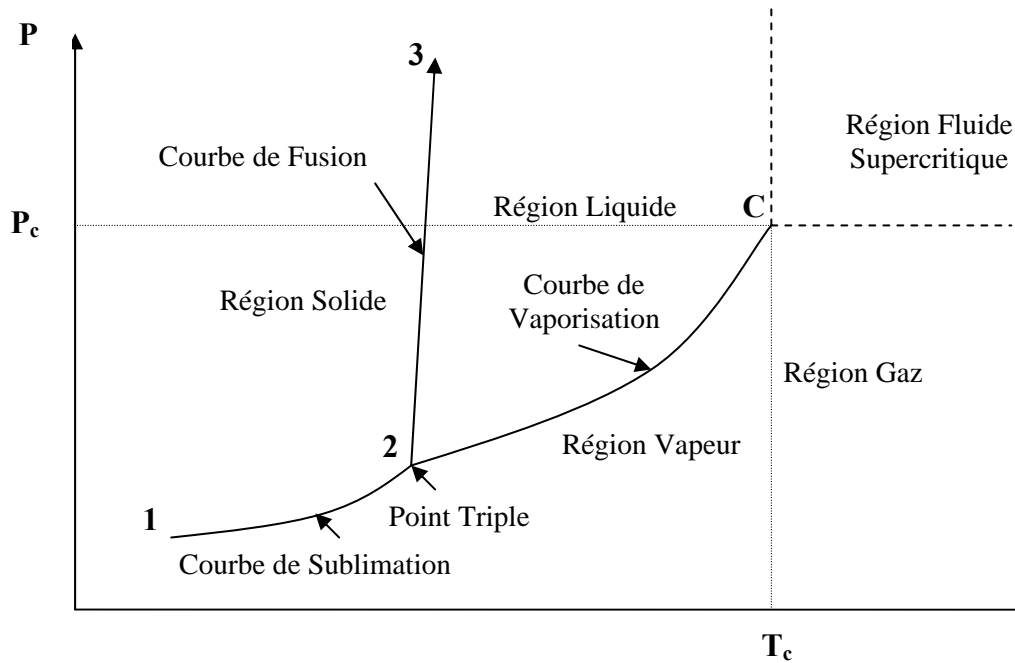


Figure 2.5 : Diagramme PT d'une substance pure

Si on considère l'équilibre d'un solide pur (constituant 2, le soluté) avec une phase vapeur d'un mélange composé de la vapeur du solide peu volatil et d'un fluide supercritique (constituant 1, le solvant) supposé insoluble dans la phase solide, l'objectif du calcul de cet équilibre est la détermination de la fraction molaire du soluté solide,  $y_2$ , dans la phase vapeur en fonction de la température et la pression du solvant.

Le critère d'isofugacité pour ce système binaire est réduit à une seule équation puisque le solvant est supposé insoluble dans la phase solide :

$$f_2^S = f_2^{SC} \quad (2.30)$$

La fugacité de la phase solide est similaire à la fugacité d'un liquide obtenu par intégration de la correction de Poynting à partir de l'état saturé :

$$f_2^S = P_2^{sub} \phi_2^{sat} \exp \left[ \frac{V_2^S}{RT} (P - P_2^{sub}) \right] \quad (2.31)$$

La fugacité du soluté solide dans la phase supercritique est donnée par :

$$f_2^{SC} = y_2 \phi_2^{SC} P \quad (2.32)$$

La combinaison des trois équations donne l'expression de la solubilité en fraction molaire :

$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P} E \quad (2.33)$$

$$E = \frac{\phi_2^{sat}}{\phi_2^{SC}} \exp \left[ \frac{V_2^S}{RT} (P - P_2^{sub}) \right] \quad (2.34)$$

Le rapport  $P_2^{sub} / P$  représente la solubilité idéale. A pressions élevées le facteur,  $E$  est supérieur à un, il est alors connu comme le facteur d'amélioration qui reflète la non idéalité de la phase supercritique à travers le rapport  $\phi_2^{sat} / \phi_2^{SC}$  et l'effet de la pression sur la fugacité du solide à travers le facteur de Poynting. En outre,  $\phi_2^{sat}$  est très souvent supposé égal à un, alors l'expression donnant la solubilité du soluté solide est réduite à :

$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P \phi_2^{SC}} \exp \left[ \frac{V_2^S}{RT} (P - P_2^{sub}) \right] \quad (2.35)$$

En fait c'est une expression implicite de  $y_2$  puisque  $\phi_2^{SC}$  est fonction de  $y_2, T, P$  et du coefficient de compressibilité de la phase supercritique,  $Z^{SC}$ , lui-même fonction de  $y_2, T$  et  $P$ .

$$\phi_2^{SC} = \phi(T, P, Z^{SC}, y_2) \quad (2.36)$$

$$Z^{SC} = Z(T, P, y_2) \quad (2.37)$$

Les équations 2.35 à 2.37 constituent la base de calcul de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par les EdE. La figure 2.6 montre le schéma des étapes de ce calcul.

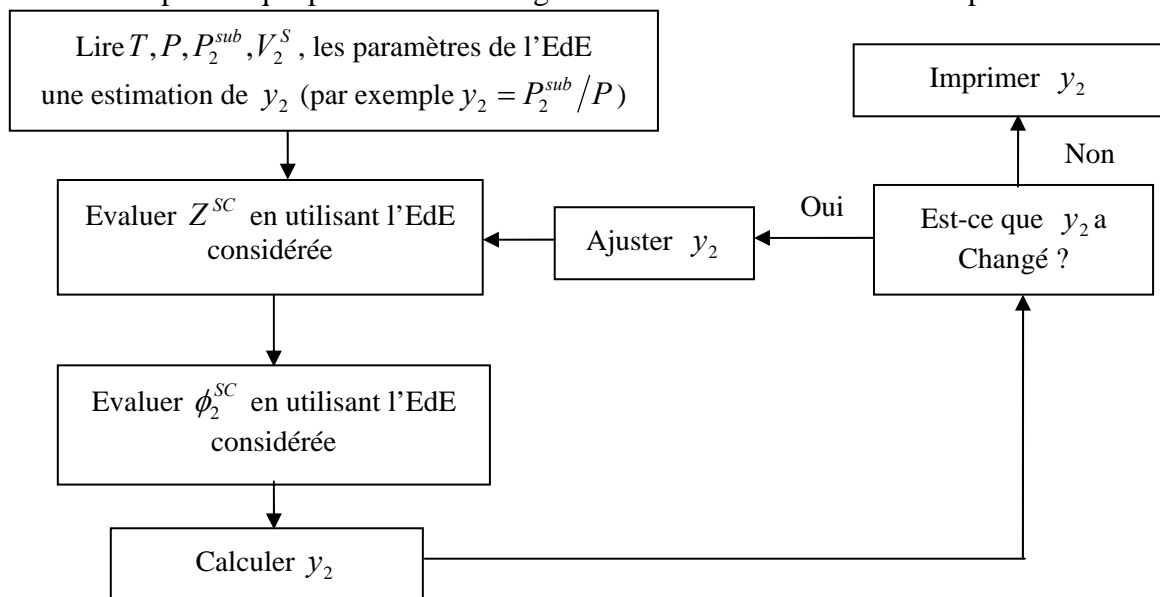


Figure 2.6: Organigramme de calcul de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE.

## 2.7. Equation d'état de Peng Robinson

Le coefficient de compressibilité selon Peng et Robinson (1976) est exprimé comme la somme de deux termes,  $Z^{rep}$ , le terme de répulsion et  $Z^{attr}$ , le terme des forces d'attraction :

$$Z = Z^{rep} + Z^{attr} \quad (2.38)$$

$$Z^{rep} = \frac{V}{V-b} \quad (2.39)$$

$$Z^{attr} = -\frac{a\alpha(T)}{RT} \frac{V}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.40)$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.41)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.42)$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (2.43)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.44)$$

Ou bien sous la forme cubique suivante :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (2.45)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (2.46)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.47)$$

L'EdE de PR nécessite trois paramètres de corps pur ( $T_c, P_c$  et  $\omega$ ). Son extension aux mélanges requiert l'utilisation des règles de mélanges pour le calcul des paramètres  $a$  et  $b$  des équations 2.39 et 2.40. Le tableau 2.1 résume les équations du modèle de l'EdE de PR pour le calcul du coefficient de fugacité. Il faut noter que les équations 5, 6 et 7 représentent la règle de mélange classique de van der Waals à un seul paramètre (vdW1). Pour l'ELV la résolution de l'équation 2 donne trois racines réelles positives dont la plus grande correspond au coefficient de compressibilité de la phase vapeur et la plus petite à celui de la phase liquide. Il faut mentionner que le calcul du coefficient de fugacité se fait d'une manière séquentielle (Tableau 2.2) si on fixe le nombre de variables donné par le degré de liberté.

**Tableau 2.1:** Liste des équations du modèle de l'EdE de PR pour le calcul du coefficient de fugacité

Equations	Nombre d'équations
$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{2\sum_{j=1}^{NC} x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left( \frac{Z + \frac{(1+\sqrt{2})B}{Z}}{Z + \frac{(1-\sqrt{2})B}{Z}} \right); i=1, \dots, NC$ (1)	NC
$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$ (2)	1
$A = \frac{a_m P}{(RT)^2}$ (3)	1
$B = \frac{b_m P}{RT}$ (4)	1
$a_m = \sum_i x_i \sum_j x_j a_{ij}; i=1, \dots, NC; j=1, \dots, NC$ (5)	1
$b_m = \sum_i x_i b_i; i=1, \dots, NC$ (6)	1
$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}); i=1, \dots, NC; j=1, \dots, NC$ (7)	NC*NC
$a_i = 0.45724 \alpha_i(T) \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}; i=1, \dots, NC$ (8)	NC
$b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}; i=1, \dots, NC$ (9)	NC
$\alpha_i(T) = \left[ 1 + m_i (1 - \sqrt{T_{ri}}) \right]^2; i=1, \dots, NC$ (10)	NC
$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2; i=1, \dots, NC$ (11)	NC
$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}; i=1, \dots, NC$ (12)	NC
Nombre total des équations : NC*NC+6NC+5	
Nombre total de variables :	
$8\{T, P, R, a_m, b_m, A, B, Z\} + 10NC\{x_b, T_{cb}, P_{cb}, \omega_b, T_{rb}, a_b, m_b, a_b, b_b, \phi_i\} + 2NC*NC\{a_{ij}, k_{ij}\} = 2NC*NC + 10NC + 8.$	
Degré de liberté = Nombre total de variables - Nombre total des équations : NC*NC+NC+ 3	
Par exemple : $3\{T, P, R\} + 4NC\{x_b, T_{cb}, P_{cb}, \omega_i\} + NC*NC\{k_{ij}\} = NC*NC+4NC+3.$	

**Tableau 2.2 :** Matrice d'incidence pour le modèle de l'EdE de PR pour le calcul du coefficient de fugacité

	$T_{ri}$	$m_i$	$\alpha_i(T)$	$b_i$	$a_i$	$a_{ij}$	$b_m$	$a_m$	$B$	$A$	$Z$	$\ln \phi_i$
12	*											
11		*										
10	*	*	*									
9				*								
8			*		*							
7					*	*						
6				*			*					
5						*		*				
4							*		*			
3								*		*		
2									*	*	*	
1				*		*	*	*	*	*	*	*

## 2.8. Equation d'état PC-SAFT

L'EdE PC-SAFT a été développée par Gross et Sadowski (2001) sur la base de la théorie de perturbation dans la quelle les molécules sont considérées comme des assemblages en chaînes d'éléments (segments) sphériques dont les interactions sont décrites par le potentiel de Chen et Kreglewski (1977) :

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - s_1) \\ 3\varepsilon & (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.48)$$

Où  $r$  est la distance entre deux segments,  $\sigma$  le diamètre effectif d'un segment,  $\varepsilon$  la profondeur du puits de potentiel d'attraction,  $s_1$  et  $\lambda$  deux paramètres dont les valeurs sont fixées à  $0.12\sigma$  et  $1.5$  respectivement. Un fluide pur non associatif est caractérisé par trois paramètres : le nombre  $m$  de segments sphériques dans la molécule, le diamètre  $\sigma$  d'un segment à  $T=0$ , et le potentiel d'attraction  $\varepsilon$ . Il faut noter que les unités de ces paramètres sont généralement tabulées en Å pour le diamètre du segment, en unité de température absolue Kelvin pour le rapport  $\varepsilon/k$  ( $k$  étant la constante de Boltzmann), le nombre de segment est évidemment sans unité. Pour un fluide pur associatif, trois autres paramètres supplémentaires spécifiques à chaque fluide sont nécessaires : le nombre de sites d'association par molécule  $M$ , un paramètre pour l'énergie d'association  $\varepsilon^{AB}$  et un paramètre pour le volume d'association  $\kappa^{AB}$  (Gross et Sadowski (2002)).

Le coefficient de compressibilité du fluide selon l'EdE PC-SAFT est donné comme une contribution du gaz parfait (*id*), une contribution de chaîne dure (*hc*), une contribution de perturbation, qui représente les interactions d'attraction (*disp*) et une contribution due à l'association (*assoc*)

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc} \quad (2.49)$$

La contribution du gaz idéal  $Z^{id} = 1$ . La contribution due à l'association n'a pas été considérée dans ce travail puisque nous avons appliqué l'EdE PC-SAFT à des composés non associatifs. Les équations constituant le modèle de l'EdE PC-SAFT pour le calcul du coefficient de fugacité d'un composé non associatif dans un mélange sont regroupées dans le tableau 2.3. Les significations des paramètres de l'EdE et des variables d'état sont données dans la page de nomenclature, cependant il est utile d'apporter des explications sur quelques équations.

Les paramètres de l'EdE pour les mélanges sont calculés à partir des propriétés de corps purs par l'équation 5 pour le nombre moyen de segments, et les règles de combinaison classiques de Lorentz-Berthelot (équations 14 et 15) pour le diamètre et le potentiel d'énergie. Pour des

mélanges où les données expérimentales sont disponibles, un paramètre binaire d'interaction,  $k_{ij}$ , peut être employé comme correction à la règle de la moyenne géométrique.

Le modèle utilise 42 constantes universelles ( $21\{a_{0j}, a_{1j}, a_{2j}\} + 21\{b_{0j}, b_{1j}, b_{2j}\}$ ) utilisées dans les équations 18 et 19. Les valeurs de ces constantes sont données dans le tableau 2.4. En plus des ces constantes universelles, en fixant les variables mentionnées par le degré du tableau 2.3 (la composition du mélange, les propriétés des corps purs, la température et la pression) le calcul du coefficient de fugacité se fait d'une manière itérative et séquentielle. La partie itérative du calcul est représentée par la matrice d'incidence non triangulaire du tableau 2.5a. Dans cette partie de calcul itératif  $\eta$  (packing fraction), qui est le rapport du volume molaire intrinsèque du mélange à son volume macroscopique, est ajustée de manière à ce que la pression calculée par l'équation 21 soit égale à la pression spécifiée. La valeur initiale de  $\eta$  dépend de l'état du mélange. Puisque, pour un fluide pur,  $\eta$  varie entre 0 pour un gaz parfait et  $0.7405 \left(\frac{\pi}{3\sqrt{2}}\right)$  pour un empilement hexagonal compact de particules sphériques, Gross et Sadowski (2001) suggèrent une valeur initiale de  $\eta$  de  $10^{-10}$  pour la vapeur et 0.5 pour le liquide. La partie séquentielle de calcul est représentée par la matrice d'incidence triangulaire inférieure du tableau 2.5b

**Tableau 2.3:** Liste des équations du modèle de l'EdE PC-SAFT pour le calcul du coefficient de fugacité pour les composés non associatifs

Equations	Nombre d'équations
$\ln \phi_i = \frac{\mu_i^{res}}{kT} - \ln Z \quad ; i = 1, \dots, NC$ (1)	NC
$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp}$ (2)	1
$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp}$ (3)	1
$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} \tilde{a}^{hs} - \sum_i (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}) \quad ; i = 1, \dots, NC$ (4)	NC
$\bar{m} = \sum_i m_i x_i \quad ; i = 1, \dots, NC$ (5)	1
$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1 \zeta_2}{1 - \zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right]$ (6)	1
$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{d_i}{2} \left( \frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} \right) + \left( \frac{d_i}{2} \right)^2 \left( \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \right) \quad ; i = 1, \dots, NC$ (7)	NC
$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad ; i = 1, \dots, NC \quad ; n = 0, 1, 2, 3$ (8)	4
$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0.12 \exp\left( -\frac{3(\varepsilon_i / k)}{T} \right) \right] \quad ; i = 1, \dots, NC$ (9)	NC
$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1 m^{203} - \pi\rho\bar{m} C_1 I_2 m^{223}$ (10)	1
$C_1 = \left\{ 1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2} \right\}^{-1}$ (11)	1
$m^{203} = \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \frac{(\varepsilon_{ij} / k)}{T} \sigma_{ij}^3 \quad ; i = 1, \dots, NC \quad ; j = 1, \dots, NC$ (12)	1
$m^{223} = \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left[ \frac{(\varepsilon_{ij} / k)}{T} \right]^2 \sigma_{ij}^3 \quad ; i = 1, \dots, NC \quad ; j = 1, \dots, NC$ (13)	1
$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad ; i = 1, \dots, NC \quad ; j = 1, \dots, NC$ (14)	NC*NC
$\varepsilon_{ij} / k = \sqrt{(\varepsilon_i / k)(\varepsilon_j / k)(1 - k_{ij})} \quad ; i = 1, \dots, NC \quad ; j = 1, \dots, NC$ (15)	NC*NC
$I_1 = \sum_i a_j \eta^j \quad ; j = 0, 1, \dots, 6$ (16)	1
$I_2 = \sum_i b_j \eta^j \quad ; j = 0, 1, \dots, 6$ (17)	1
$a_j = a_{0j} + \frac{a_{1j}(\bar{m} - 1)}{\bar{m}} + \frac{a_{2j}(\bar{m} - 1)(\bar{m} - 2)}{\bar{m}^2} \quad ; j = 0, 1, \dots, 6$ (18)	7
$b_j = b_{0j} + \frac{b_{1j}(\bar{m} - 1)}{\bar{m}} + \frac{b_{2j}(\bar{m} - 1)(\bar{m} - 2)}{\bar{m}^2} \quad ; j = 0, 1, \dots, 6$ (19)	7
$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left( \sum_i x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad ; i = 1, \dots, NC$ (20)	1
$P = ZkT\rho(10^{10})^3$ (P ici en Pa) (21)	1
$Z^{hc} = \bar{m} Z^{hs} - \sum_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \left( \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \right)$ (22)	1



$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1-\zeta_3)^3} \quad (23)$	1
$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{d_i}{2} \left( \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2\zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} \right) + \left( \frac{d_i}{2} \right)^2 \left( \frac{4\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2\zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right) \quad (24)$	1
$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \rho} m^{203} - \pi\rho\bar{m} \left[ C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \rho} + C_2 \eta I_2 \right] m^{223} \quad (25)$	1
$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \rho} = \sum_j a_j (j+1)\eta^j ; j = 0,1,\dots,6 \quad (26)$	1
$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \rho} = \sum_j b_j (j+1)\eta^j ; j = 0,1,\dots,6 \quad (27)$	1
$C_2 = -C_1^2 \left\{ \bar{m} \left( \frac{20\eta - 4\eta^2 + 8}{(1-\eta)^5} \right) + (1-\bar{m}) \left( \frac{12\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right) \right\} \quad (28)$	1
$\frac{\mu_i^{res}}{kT} = \tilde{a}^{res} + Z - 1 + \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_i} \right)_{T,V,x_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^{NC} x_j \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_i} \right)_{T,V,x_{j \neq i}} ; i = 1,\dots,NC \quad (29)$	NC
$\zeta_{n,x_i} = \frac{\pi}{6} m_i d_i^n ; n = 0,1,2,3 ; i = 1,\dots,NC \quad (30)$	4*NC
$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{j \neq k}} = \left( \frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{j \neq k}} + \left( \frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{j \neq k}} ; k = 1,\dots,NC \quad (31)$	NC
$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{j \neq k}} = m_k \tilde{a}^{hs} + \bar{m} \left( \frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_{ki}} \right)_{T,V,x_k} - \sum_{i=1}^{NC} x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \left( \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{j \neq k}} - (m_k - 1) \ln(g_{ii}^{hs}) ; k = 1,\dots,NC \quad (32)$	NC
$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{j \neq k}} = -\frac{\zeta_{0,x_k}}{\zeta_0} \tilde{a}^{hs} + \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3(\zeta_{1,x_k} \zeta_2 + \zeta_1 \zeta_{2,x_k})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1 \zeta_2 \zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^2} \right] + \frac{1}{\zeta_0} \left[ \left( \frac{3(\zeta_2^2 \zeta_{2,x_k} \zeta_3 - 3\zeta_2^3 \zeta_{3,x_k})}{\zeta_3^3} - \zeta_{0,x_k} \right) \ln(1-\zeta_3) + \left( \zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)} \right] + \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2,x_k}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3 \zeta_{3,x_k} (3\zeta_2 - 1)}{\zeta_3^2 (1-\zeta_3)^3} \right] ; k = 1,\dots,NC \quad (33)$	NC
$\left( \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{j \neq k}} = \frac{\zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{d_i}{2} \left[ \frac{3\zeta_{2,x_k}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^3} \right] + \left( \frac{d_i}{2} \right)^2 \left[ \frac{4\zeta_2 \zeta_{2,x_k}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2 \zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^4} \right] ; i = 1,\dots,NC ; k = 1,\dots,NC \quad (34)$	NC*NC
$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{j \neq k}} = -2\pi\rho \left[ I_{1,x_k} m^{203} + I_1 (m^{203})_{x_k} \right] - \pi\rho \left( m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,x_k} I_2 + \bar{m} C_1 I_{2,x_k} \right) m^{223} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2 (m^{223})_{x_k} ; k = 1,\dots,NC \quad (35)$	NC
$(m^{203})_x = 2m_i \sum_j x_j m_j \frac{(\varepsilon_{ij}/k)}{T} \sigma_{ij}^3 ; j = 1,\dots,NC ; i = 1,\dots,NC \quad (36)$	NC

**Chapitre 2: Calcul des équilibres liquide vapeur et de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques par les équations d'état.**

$(m^{223})_x = 2m_i \sum_j x_j m_j \left( \frac{(\varepsilon_{kj}/k)}{T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad ; j=1,\dots,NC \quad ; i=1,\dots,NC$	(37)	NC
$C_{1,x_k} = C_2 \zeta_{3,x_k} - C_1 \left\{ m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} - m_k \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right\}^{-1} \quad ; k=1,\dots,NC$	(38)	NC
$I_{1,x_k} = \sum_i (a_j j \zeta_{3,x_k} \eta^{j-1} + a_{j,x_k} \eta^j) \quad ; j=0,1,\dots,6 \quad ; k=1,\dots,N$	(39)	NC
$I_{2,x_k} = \sum_i (b_j j \zeta_{3,x_k} \eta^{j-1} + b_{j,x_k} \eta^j) \quad ; j=0,1,\dots,6 \quad ; k=1,\dots,N$	(40)	NC
$a_{j,x_k} = \frac{a_{1j} m_k}{\bar{m}^2} + \frac{a_{2j} m_k}{\bar{m}^2 (3-4/\bar{m})} \quad ; j=0,1,\dots,6 \quad ; k=1,\dots,N$	(41)	7*NC
$b_{j,x_k} = \frac{b_{1j} m_k}{\bar{m}^2} + \frac{b_{2j} m_k}{\bar{m}^2 (3-4/\bar{m})} \quad ; j=0,1,\dots,6 \quad ; k=1,\dots,N$	(42)	7*NC
Nombre total des équations : $3NC*NC+NC(14+7+7+4)+19+7+7+4 = 3NC*NC+ 32NC +37$		
Nombre total de variables: $21\{T, \eta, Z, \bar{a}^{res}, \bar{a}^{hc}, \bar{a}^{hs}, \bar{a}^{disp}, \bar{m}, m^{203}, m^{223}, C_1, C_2, \rho, I_1, I_2, P, Z^{hc}, Z^{hs}, Z^{disp}, \partial(\eta I_1)/\partial\eta, \partial(\eta I_2)/\partial\eta\} + 18NC\{x, m, \sigma, (\varepsilon/k), \phi, g^{hs}, d, (m^{203})_x, (m^{223})_x, C_{1,x}, I_{1,x}, I_{2,x}, (\rho \hat{\partial} g_{ii}^{hs} / \partial \rho), (\mu / k_b T), (\partial \bar{a}^{res} / \partial x)_{T,V,x_{j \neq k}}, (\partial \bar{a}^{hc} / \partial x)_{T,V,x_{j \neq k}}, (\partial \bar{a}^{hs} / \partial x)_{T,V,x_{j \neq k}}, (\partial \bar{a}^{disp} / \partial x)_{T,V,x_{j \neq k}}, \} + 3NC*NC\{ \sigma_{ij}, (\varepsilon_{ij}/k), (\partial g^{hs} / \partial x)_{T,V,x_{j \neq k}} \} + 4(NC+1)\{ \zeta_x, \zeta \} + 7(NC+4)\{ a_{xj}, a_{0j}, a_{1j}, a_{2j}, a_j \} + 7(NC+4)\{ b_x, b_{0j}, b_{1j}, b_{2j}, b_j \} + NC*NC\{ k_{ij} \} = 21+18NC+3NC*NC + 4(NC+1)+7(NC+4)+7(NC+4)+NC*NC = 4NC*NC+36NC+81$		
Degré de liberté = (Nombre total de variables) – (Nombre total des équations) : $NC*NC + 4NC + 44$		
Par exemple : $NC*NC\{ k_{ij} \} + 4NC\{ x, m, \sigma, (\varepsilon/k) \} + 21\{ a_{0j}, a_{1j}, a_{2j} \} + 21\{ b_{0j}, b_{1j}, b_{2j} \} + 2\{ T, P \}$		

**Tableau 2.4 : Constantes universelles de l'EdE PC-SAFT.**

$j$	$a_{0j}$	$a_{1j}$	$a_{2j}$	$b_{0j}$	$b_{1j}$	$b_{2j}$
0	0.910563145	-0.308401692	-0.090614835	0.724094694	-0.575549808	0.097688312
1	0.636128145	0.186053116	0.452784281	2.238279186	0.699509552	-0.255757498
2	2.686134789	-2.503004726	0.596270073	-4.002584948	3.892567339	-9.155856153
3	-26.547362491	21.419793630	-1.724182913	-21.003576815	-17.215471648	20.642075974
4	97.759208784	-65.255885330	-4.130211253	26.855641363	192.672264465	-38.804430052
5	-159.591540866	83.318680481	13.776631870	206.551338407	-161.826461649	93.626774077
6	91.297774084	-33.746922930	-8.672847037	-355.602356122	-165.207693456	-29.666905585

**Tableau 2.5a: Matrice d'incidence pour le calcul itératif de  $\eta$  du modèle de l'EdE PC-SAFT**

Equations	Variables																									
	$d_i$	$\bar{m}$	$\rho$	$\zeta_n$	$g_{ii}^{hs}$	$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$	$\frac{\epsilon_{ij}}{k}$	$\sigma_{ij}$	$Z^{hs}$	$Z^{hc}$	$a_j$	$b_j$	$I_1$	$I_2$	$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \rho}$	$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \rho}$	$m^{203}$	$m^{223}$	$C_1$	$C_2$	$Z^{disp}$	$Z$	$P$	$\eta$		
9	*																									
5		*																								
20	*		*																							
8	*		*	*																						
7	*		*	*	*																					
24	*		*	*	*	*																				
15						*																				
14						*			*																	
23				*	*	*			*																	
22		*			*	*			*		*															
18		*								*																
19		*									*															
16											*		*												*	*
17											*		*	*											*	*
26											*		*	*	*										*	*
27												*	*	*		*									*	*
12						*	*	*	*	*						*										
13						*	*	*	*	*								*								
11		*																*	*	*	*	*	*	*	*	*
28		*																*	*	*	*	*	*	*	*	*
25		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2										*												*	*	*	*	*
21			*																				*	*	*	*

Tableau 2.5b: Matrice d'incidence pour le calcul séquentiel du coefficient de fugacité du modèle de l'EdE PC-SAFT

Equations	Variables																									
	$d_i$	$\bar{m}$	$\rho$	$\zeta_n$	$g_{ii}^{hs}$	$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$	$\frac{\epsilon_{ij}}{k}$	$\sigma_{ij}$	$Z^{hs}$	$Z^{hc}$	$a_j$	$b_j$	$I_1$	$I_2$	$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \rho}$	$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \rho}$	$m^{203}$	$m^{223}$	$C_1$	$C_2$	$Z^{disp}$	$Z$	$P$	$\eta$		
6				*																						
4		*			*																					
10		*	*										*	*				*	*							
3																										
30	*		*																							
33				*																						
34	*			*																						
32		*			*																					
41		*																								
42		*									*															*
39																										*
40												*														*
36							*	*	*																	
37							*	*	*																	*
38													*	*				*	*	*	*					*
35		*	*										*	*				*	*	*	*					*
31																										*
29																										*
1																										*

Tableau 2.5b: Matrice d'incidence pour le calcul séquentiel du coefficient de fugacité du modèle de l'EdE PC-SAFT

Equations	Variables																			
	$\tilde{a}^{hs}$	$\tilde{a}^{hc}$	$\tilde{a}^{disp}$	$\tilde{a}^{res}$	$\zeta_{n,x_k}$	$1^{\dagger}$	$2^{\dagger}$	$3^{\dagger}$	$a_{j,x}$	$b_{j,x}$	$I_{1,x}$	$I_{2,x}$	$(m^{203})_x$	$(m^{223})_x$	$C_{1,x_k}$	$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j \neq k}}$	$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j \neq k}}$	$\frac{\mu_k}{kT}$	$\ln \phi_k$	
6	*																			
4	*	*																		
10			*																	
3		*	*	*																
30					*															
33	*			*	*	*														
34				*	*	*	*	*												
32	*					*	*	*	*											
41									*											
42									*	*	*	*								
39					*				*		*	*								
40					*				*	*	*	*	*							
36													*							
37														*						
38					*										*					
35									*	*	*	*	*		*					
31								*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
29				*												*	*	*	*	*
1	$1^{\dagger} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j \neq k}}$																			*
		$\tilde{a}^{hc}$																		*
			$\tilde{a}^{disp}$																	*
				$\tilde{a}^{res}$																*
					$\zeta_{n,x_k}$															*
						$1^{\dagger}$														*
							$2^{\dagger}$													*
								$3^{\dagger}$												*
									$a_{j,x}$											*
										$b_{j,x}$										*
											$I_{1,x}$									*
												$I_{2,x}$								*
													$(m^{203})_x$							*
														$(m^{223})_x$						*
															$C_{1,x_k}$					*
																$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j \neq k}}$				*
																	$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j \neq k}}$			*
																		$\frac{\mu_k}{kT}$		*
																			$\ln \phi_k$	*

## 2.9. Règles de mélanges

Comme nous l'avons signalé dans le premier chapitre, les équations d'état ont été développées initialement pour des fluides purs. Ensuite, leurs utilisations ont été étendues pour les mélanges. Cette extension nécessite l'introduction de règles de mélange permettant le calcul des paramètres de mélange en fonction de ceux des corps purs. Ceci fait intervenir à travers ces règles la régression ou l'ajustement des paramètres d'interactions binaires à partir des données expérimentales dans le but d'améliorer la prédiction obtenue par ces équations d'état. Dans ce qui suit on va détailler les différentes règles de mélanges les plus utilisées dans les processus de calcul.

### 2.9.1. Règle de mélange classique de van der Waals

La règle de mélange la plus répandue est sans doute la règle de mélange classique de van der Waals, qui permet de calculer les coefficients de mélange  $a_m$  et  $b_m$  par les deux relations :

$$a_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j a_{ij} \quad (2.50)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j b_{ij} \quad (2.51)$$

Où  $NC$  est le nombre des composés dans le mélange,  $a_{ij}$  et  $b_{ij}$  sont des paramètres qui peuvent être obtenus à partir de règle de mélange :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.52)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.53)$$

Avec  $a_i$ ,  $b_j$  sont les paramètres de corps pur et comme on peut le constater, celle-ci est justement la règle de van der Waals à deux paramètres ajustables (vdW2). Généralement,  $l_{ij}$  est supposé égal à zéro, ce qui permet d'écrire le second coefficient sous la forme :

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} y_i b_i \quad (2.54)$$

Et c'est la règle de van der Waal à un paramètre ajustable (vdW1).

Les deux paramètres  $k_{ij}$  et  $l_{ij}$  sont des paramètres d'interactions binaires ajustables, ils expriment les forces d'interaction exercées entre les différents types de particules  $i$  et  $j$  qui constituent le mélange. Ils sont usuellement déterminés par la régression des données expérimentales. Leurs valeurs sont généralement comprises entre -1 et +1 et ils affectent la précision de prédiction des phases des équilibres. Si la valeur  $k_{ij}$  est supérieur à +1 la valeur du paramètre  $a_{ij}$  devient négative ce qui signifie que le terme attractif donne une contribution positive lorsqu'on calcule la pression violant ainsi les postulats de la théorie cinétique des gaz.

### 2.9.2. Règle de mélange de Kwak et Mansoori

Kwak et Mansoori (1986) ont proposé une règle de mélange pour les EdE cubiques basée sur un concept à arguments statistique et mécanique. Ils ont exprimé l'EdE de PR sous une forme à trois constantes indépendantes de la température ( $a_m, b_m$  et  $d_m$ ) qui sont exprimées par des expressions similaires à celle de van der Waals :

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m + RTd_m - 2\sqrt{a_m d_m RT}}{V(V + b_m) + b_m(V - b_m)} \quad (2.55)$$

$$a_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j a_{ij}, \quad b_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j b_{ij} \quad \text{et} \quad d_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j d_{ij} \quad (2.56)$$

Avec :

$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ ,  $a_i = a_c (1 + m_i)^2$ ,  $a_c, m_i$  sont données par les équations 2.41 et 2.44 respectivement.

$b_{ij} = \left( \frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{2} \right)^3 (1 - \beta_{ij})$ , et  $b_i$  est donné par l'équation 2.42.

$d_{ij} = \left( \frac{d_i^{1/3} + d_j^{1/3}}{2} \right)^3 (1 - \gamma_{ij})$ , et  $d_i = a_c m_i^2 / RT_{C_i}$

$k_{ij}, \beta_{ij}$  et  $\gamma_{ij}$  sont les trois paramètres d'interaction binaires ajustables à partir des données expérimentales. Les règles de mélange développées par Mansoori et son groupe n'ont pas reçu beaucoup d'attention, bien qu'ils aient plus de flexibilité en raison du paramétrage présenté dans l'EdE à deux constantes comme l'équation Peng-Robinson. Toutefois Valderrama et Alvarez (2004) ont modifié la règle de mélange de Kwak et Mansoori pour l'appliquer à mélanges contenant un fluide supercritique, mais leurs résultats indiquent une différence de précision de corrélation d'un mélange binaire à un autre.

### 2.9.3. Règle de mélange de Mukhopadhyay et Rao

Mukhopadhyay et Rao (1993) ont constaté que l'augmentation des paramètres d'interaction binaires ajustables n'augmente pas nécessairement la précision de calcul. Ils ont donnée une règle de mélange avec un seul paramètre d'interaction. Cette règle de mélange est introduite à partir de la supposition que dans un mélange supercritique où les molécules ont une large différence de tailles et la probabilité d'avoir lieu une interaction entre deux molécules dépend de la surface des molécules plus que la fraction molaire de ces dernières (compositions). De plus, leurs forces

répulsives augmentent considérablement. Dans cette règle le co-volume inverse  $b_{ij}$  a été introduit dans le paramètre d'énergie d'attraction  $a$  en vue de prendre en compte l'asymétrie.

$$a_m = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} y_i y_j a_{ij} \left( \frac{b_m}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}} \quad (2.57)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} y_i b_i \quad (2.58)$$

Où :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad \text{et} \quad b_{ij} = \sqrt{b_i b_j} \quad (2.59)$$

Le choix des paramètres  $m_{ii} = m_{jj} = 1$  diminue la sensibilité de paramètre ajustable  $m_{ij}$  et réduit les paramètres ajustables à un seul paramètre. De plus cette règle est développée et utilisée pour la prédiction les propriétés du mélange solide-fluide supercritique donnant ainsi des avantages par rapport aux autres règles.

#### **2.9.4. Règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid**

La règle de mélange quadratique (équation 2.50) est souvent seulement suffisante pour la corrélation d'équilibre dans des systèmes où aucune interaction spécifique n'est impliquée. Panagiotopoulos et Reid (1986) (PGR) ont été les premiers à utiliser deux paramètres d'interaction binaires par système binaire pour ajuster le paramètre  $a_m$ . L'utilisation de deux paramètres ajustables  $k_{ij} \neq k_{ji}$ , signifie que l'effet de composé  $i$  sur le composé  $j$  est différent de l'effet de composé  $j$  sur le composé  $i$ . Cela est juste pour les interactions solide-fluide supercritiques où il y a une grande déférence entre les tailles des molécules et entre les forces d'interactions. La forme de règle de mélanges pour le calcul de  $a_{ij}$  pour les systèmes binaires, peut être écrite :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} - (k_{ij} - k_{ji}) y_i] \quad (2.60)$$

La constante  $b_m$  du mélange est donnée par les équations 2.51 et 2.53 avec  $l_{ij} = l_{ji}$ .

#### **2.9.5. Règle de mélange d'Adachi et Sugie**

Adachi et Sugie (1986) (AS) ont modifié le paramètre  $a_{ij}$  en introduisant aussi un deuxième paramètre d'interaction binaire ajustable dans l'expression de calcul du paramètre  $a_m$  :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} - \lambda_{ij} (y_i - y_j)] \quad (2.61)$$

Avec  $k_{ij} = k_{ji}$  et  $\lambda_{ij} = -\lambda_{ji}$

La constante  $b_m$  du mélange est donnée par les équations 2.51 et 2.53 avec  $l_{ij} = l_{ji}$ .



### 2.9.6. Règle de mélange de Stryjek et Vera

Stryjek et Vera (1986a et 1986b) (SV) ont proposé une règle de mélange de type van Laar pour le coefficient d'activité dont ils avancent qu'elle donne une meilleure corrélation que leur règle de type Margules qui est identique à celle de PGR :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left( 1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{y_i k_{ij} + y_j k_{ji}} \right) \quad (2.62)$$

La constante  $b_m$  du mélange est donnée par les équations 2.51 et 2.53 avec  $l_{ij} = l_{ji}$ .

### 2.9.7. Règle de mélange Mathias-Klotz-Prausnitz

La règle de mélange de Mathias et al. (1991) (MKP) est identique à celles de PGR et AS. Contrairement aux règles de PRG, AS et SV, la règle de MKP ne souffre pas du syndrome de Michelsen-Kistenmacher (Michelsen et Kistenmacher, 1990). Les règles qui souffrent de ce syndrome donnent des résultats différents si  $\lambda \neq 0$  et la fraction molaire  $y_i$  d'un composé est divisée arbitrairement en deux fractions molaires  $y_i'$  et  $y_i''$  tel que :  $y_i = y_i' + y_i''$ .

$$a_{ij} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_{i=1}^{NC} y_i \left( \sum_{j=1}^{NC} y_j \left( \sqrt{a_i a_j} \lambda_{ji} \right)^{1/3} \right)^3 \quad (2.63)$$

avec  $k_{ij} = k_{ji}$  et  $\lambda_{ij} = -\lambda_{ji}$

La constante  $b_m$  du mélange est donnée par les équations 2.51 et 2.53 avec  $l_{ij} = l_{ji}$ .

### 2.9.8. Règle de mélange avec les grandeurs d'excès

La plupart des solutions à intérêt industriel sont polaires ou présentent une importante déviation par rapport à l'idéalité et sont généralement décrites par les modèles de coefficient d'activité. Huron et Vidal (1979) ont introduit une nouvelle génération de règles de mélange combinant une équation d'état avec un modèle de coefficient d'activité. Ces règles de mélange de types Energie libre d'excès de Gibbs – équations d'état ( $G^E$  - EdE) ont été développées afin de mieux tenir compte des non idéalités. Elles reposent sur le lien existant entre les EdE et l'enthalpie libre d'excès. Il s'agit d'exprimer l'enthalpie libre d'excès du mélange en fonction des coefficients de fugacité des corps purs du mélange et du coefficient de fugacité du mélange, puis de calculer cet enthalpie libre d'excès à une pression de référence donnée (infinie ou nulle), en choisissant une EdE pour les coefficients de fugacité. Pour la règle de mélange de Huron et Vidal (1979) les paramètres de volume  $b_m$  et d'énergie  $a_m$  d'une EdE cubique pour le mélange sont donnés par les équations :

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i b_i \quad (2.64)$$

$$a_m = b_m \left( \sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i a_i}{b_i} + \frac{G_\infty^E}{C} \right) \quad (2.65)$$

Avec C une constante qui dépend de l'EdE utilisée et  $G_\infty^E$  l'enthalpie libre d'excès de Gibbs à pression infinie.

L'autre règle de mélange de type  $G^E$  -EdE qui a suscité beaucoup d'intérêt est celle de Wong et Sandler (1992), développée dans le but de reproduire exactement les dépendances de composition du deuxième coefficient Viriel. Les paramètres  $b_m$  et  $a_m$  sont donnés par les équations :

$$b_m = \frac{\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{A_\infty^E}{CRT} - \sum \frac{x_i a_i}{RT b_i}} \quad (2.66)$$

$$a_m = b_m \left( \sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C} \right) \quad (2.67)$$

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (2.68)$$

Avec C une constante qui dépend de l'EdE utilisée et  $A_\infty^E$  l'énergie libre d'excès de Helmholtz à pression infinie.

## 2.10. Corrélation des données expérimentales des équilibres de phases

L'idéal pour la modélisation thermodynamique est le développement de modèles ayant la capacité de prédire les propriétés thermodynamiques et les équilibres de phases. Cependant pour les systèmes complexes qui présentent une forte non idéalité un compromis pratique de la modélisation est la corrélation des données expérimentales par ajustement (régression, estimation) des paramètres des modèles empiriques ou semi empiriques.

Indépendamment de l'EdE et de la règle de mélange utilisée, la procédure de corrélation des données expérimentales consiste à ajouter une boucle externe aux algorithmes des figures 2.1 à 2.4 pour la corrélation des données expérimentales de l'équilibre liquide vapeur et à l'algorithme de la figure 2.6 pour la corrélation des données expérimentales de la solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques. Cette boucle sert à ajuster les paramètres d'interaction binaires de la règle de mélange choisie, en appliquant une méthode d'optimisation pour minimiser une certaine fonction objective. Cette fonction est généralement une mesure de la différence entre les grandeurs

expérimentales et celles calculées par le modèle considéré. Le tableau 2.6 énumère les étapes de l'algorithme de corrélation de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE. Le tableau 2.7 liste les étapes de l'algorithme de corrélation de la pression de bulle de l'équilibre liquide vapeur d'un mélange multi-composant par EdE et l'approche symétrique. Il est clair, ainsi, que le problème de corrélation dépend essentiellement du choix de la fonction objective et de l'algorithme de la méthode d'optimisation.

**Tableau 2.6 :** Algorithme de corrélation de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE

1. Lire les paramètres des corps purs pour l'EdE considérée
2. Lire la température  $T$  et la pression  $P_j$  d'équilibre des  $N$  points expérimentaux ( $j = 1, 2, \dots, N$ ),
3. Lire la pression de sublimation et le volume molaire du soluté solide ( $P_2^{sub}(T)$ ,  $V_2^S$ )
4. Lire les solubilités expérimentales  $y_{2j}^{exp}$  des  $N$  points expérimentaux ( $j = 1, 2, \dots, N$ ),
5. Lire les approximations initiales des paramètres d'interaction binaires de la règle de mélange considérée,
6. Initialiser les solubilités des  $N$  points expérimentaux ( $y_{2j}$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$ ), par exemple  $y_{2j}^0 = y_{2j}^{exp}$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$  ou  $y_{2j}^0 = P_2^{sub} / P_j$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$
7. Calculer le coefficient de fugacité du soluté solide dans la phase supercritique des  $N$  points expérimentaux ( $\phi_{2j}^{SC}$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$ ) par l'EdE considérée.
8. Calculer les solubilités  $y_{2j}$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$
9. Si  $|y_{2j} - y_{2j}^0| \geq Tol$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$  alors poser  $y_{2j}^0 = y_{2j}$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$  retourner au pas 7
10. Poser  $y_{2j}^{cal} = y_{2j}$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$
11. Calculer la fonction objective choisie parmi :  $F = \sum_{j=1}^N [y_{2j}^{exp} - y_{2j}^{cal}]^2$  ;  $F = \sum_{j=1}^N \frac{|y_{2j}^{exp} - y_{2j}^{cal}|}{y_{2j}^{exp}}$
12. Si  $F \geq Tol$  ajuster les paramètres d'interaction binaires et retourner au pas 6
13. Imprimer les paramètres d'interactions et les solubilités calculées  $y_{2j}^{cal}$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$
14. STOP.

**Tableau 2.7 :** Algorithme de corrélation de la pression de bulle de l'équilibre liquide vapeur d'un mélange multi-composant par EdE et l'approche symétrique

1. Lire les paramètres des corps purs pour l'EdE considérée
2. Lire la température  $T$  et les fractions molaires de la phase liquide pour les NC composés et les  $N$  points expérimentaux  $(x_{i,j}, i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N)$ ,
3. Lire les pressions expérimentales  $P_j^{\text{exp}}$  et les fractions molaires de la phase vapeur pour les NC composés et les  $N$  points expérimentaux  $(y_{i,j}^{\text{exp}}, i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N)$ ,
4. Lire les approximations initiales des paramètres d'interaction binaires de la règle de mélange considérée,
5. Initialiser les pressions  $P_j$  et les fractions molaires de la phase vapeur pour les NC composés et les  $N$  points expérimentaux  $(y_{i,j}, i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N)$ , par exemple  $P_j = P_j^{\text{exp}}$  et  $y_{i,j} = y_{i,j}^{\text{exp}}$ ,  $i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N$
6. Calculer les coefficients de fugacité de la phase liquide et la phase vapeur en équilibre pour les NC composés et les  $N$  points expérimentaux  $(\phi_{i,j}^L, \phi_{i,j}^V, i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N)$  par l'EdE considérée.
7. Calculer les constantes d'équilibre  $K_{i,j} = \phi_{i,j}^L / \phi_{i,j}^V$ ,  $i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N$
8. Calculer le produit  $K_{i,j} x_{i,j}$  pour  $i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N$ ,
9. Calculer la somme  $S_j^1 = \sum_{i=1}^{NC} K_{i,j} x_{i,j}$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$
10. Calculer  $y_{i,j} = \frac{K_{i,j} x_{i,j}}{\sum_{i=1}^{NC} K_{i,j} x_{i,j}}$ ,  $i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N$ ,
11. Calculer les coefficients de fugacité de la phase vapeur les NC composés et les  $N$  points expérimentaux  $(\phi_{i,j}^V, i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N)$ ,
12. Calculer les constantes d'équilibre  $K_{i,j} = \phi_{i,j}^L / \phi_{i,j}^V$ ,  $i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N$
13. Calculer le produit  $K_{i,j} x_{i,j}$  pour  $i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N$ ,
14. Calculer la somme  $S_j^2 = \sum_{i=1}^{NC} K_{i,j} x_{i,j}$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$
15. Si  $|S_j^1 - S_j^2| \geq Tol$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$  poser  $S_j^1 = S_j^2$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$  retourner au pas 10
16. Si  $|S_j^2 - 1| \geq Tol$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$ , ajuster la pression  $P_j = P_j S_j^2$  et retourner au pas 6,
17. Poser  $P_j^{\text{cal}} = P_j$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$  et  $y_{i,j}^{\text{cal}} = y_{i,j}$  pour  $i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N$ ,
18. Calculer la fonction objective choisie parmi
 
$$F = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{P_j^{\text{exp}} - P_j^{\text{cal}}}{P_j^{\text{exp}}} \right]^2 + \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{NC} [y_{i,j}^{\text{exp}} - y_{i,j}^{\text{cal}}]^2 ; F = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{P_j^{\text{exp}} - P_j^{\text{cal}}}{P_j^{\text{exp}}} \right]^2 + \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{NC} \left[ \frac{y_{i,j}^{\text{exp}} - y_{i,j}^{\text{cal}}}{y_{i,j}^{\text{exp}}} \right]^2$$
19. Si  $F \geq Tol$  ajuster les paramètres d'interaction binaires et retourner au pas 5
20. Imprimer les paramètres d'interactions, et  $P_j^{\text{cal}}$  pour  $j = 1, 2, \dots, N$  et  $y_{i,j}^{\text{cal}}$  pour  $i = 1, 2, \dots, NC; j = 1, 2, \dots, N$ ,
21. STOP.

### 2.10.1. Fonctions objectives

Les fonctions objectives, utilisées pour la corrélation des données expérimentales des équilibres de phases par les EdE, et qu'on trouve généralement dans les problèmes d'estimation des paramètres des modèles empiriques et semi empiriques, sont obtenues à partir du principe des moindres carrés et du principe du maximum de vraisemblance. Le problème d'estimation des paramètres en génie chimique est traité en détail par Engelzos et Kalogerakis (2001). Lopez et al. (2006) ont analysé cinq fonctions objectives pour la corrélation des données de l'ELV de mélanges binaires asymétriques à pressions élevées en utilisant l'EdE de PR et la règle de mélange de Wong-Sandler. Il s'agit des fonctions objectives suivantes :

$$F_1 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{NC} (\ln K_{i,j}^{cal} - \ln K_{i,j}^{exp})^2 \quad (2.69)$$

$$F_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{NC} (y_{i,j}^{exp} - K_{i,j}^{cal} x_{i,j}^{exp})^2 \quad (2.70)$$

$$F_3 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{P_i^{exp} - P_i^{cal}}{P_i^{exp}} \right)^2$$

$$(2.71) \quad F_4 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{NC} \left( \frac{y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^{cal}}{y_{i,j}^{exp}} \right)^2$$

(2.72)

$$F_5 = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{P_i^{exp} - P_i^{cal}}{P_i^{exp}} \right]^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{NC} \left[ \frac{y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^{cal}}{y_{i,j}^{exp}} \right]^2 \quad (2.73)$$

La constante  $K$  dans les équations 2.69 et 2.70 représente la constante d'équilibre liquide vapeur. Ces deux équations sont utilisées pour le problème "flash" tandis que les équations 2.71 à 2.73 sont utilisées pour le problème de calcul de la pression de bulle. Si toutefois les données contiennent des fractions molaires nulles, comme ce fut le cas pour certains systèmes étudiés dans ce travail, pour éviter le problème de division par zéro, les fonctions  $F_4$  et  $F_5$  peuvent être remplacées respectivement par les fonctions  $F_6$  et  $F_7$  suivantes :

$$F_6 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{NC} [y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^{cal}]^2 \quad (2.74)$$

$$F_7 = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{P_j^{exp} - P_j^{cal}}{P_j^{exp}} \right]^2 + \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{NC} [y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^{cal}]^2 \quad (2.75)$$

Selon l'étude de Lopez et al. (2006) toutes les fonctions ont donné de bonnes prédictions du comportement de la phase vapeur, mais seulement les fonctions  $F_2, F_3$  et  $F_5$  ont donné des résultats

satisfaisants de la prédiction de pression de bulle. Il a été constaté que la fonction  $F_2$  possède un certain avantage par rapport aux restes des fonctions puisqu'elle nécessite moins de calcul itératif réduisant ainsi le temps d'exécution. Dans ce travail nous avons implanté dans les programmes élaborés la fonction  $F_7$ , pour la corrélation de la pression de bulle et la composition de la phase vapeur des mélanges binaires étudiés (pas 18 de l'algorithme du tableau 2.6), et la fonction  $F_4$  avec  $NC=1$  pour la corrélation de la solubilité de soluté solide dans un fluide supercritique (pas 11 de l'algorithme du tableau 2.7).

### **2.10.2. Algorithmes de minimisation de la fonction objective**

Les algorithmes utilisés pour la minimisation d'une certaine fonction objective dans le contexte d'estimation de paramètres appartiennent principalement à trois catégories : les algorithmes de recherche directe qui n'utilise pas de dérivées de la fonction objective par rapport aux paramètres à ajuster ; les algorithmes de recherche directe basés sur la connaissance des dérivées ; les méthodes heuristiques comme les algorithmes génétiques utilisant des règles heuristiques qui imitent les processus biologiques du croisement et de la mutation. Les ouvrages de Nocedal et Wright (1999), Edgar et al. (2001) et Sun et Yuan (2006) sont des excellents textes qui traitent en détail ce sujet.

Parmi la première catégorie, l'algorithme de Simplex de Nelder et Mead (1965) est probablement le plus utilisé. Cet algorithme converge vers le minimum local à partir d'un point de départ, il est implanté dans la fonction *fminsearch* de MATLAB. Dans ce travail nous avons utilisé cet algorithme pour l'ajustement du paramètre de la fraction d'empilement,  $\eta$ , de l'EdE PC-SAFT dans la partie itérative de calcul représentée par la matrice d'incidence du tableau 2.5.

Les méthodes de la deuxième catégorie consistent à trouver, à partir d'un point de départ, une direction qui donne une diminution de la fonction à minimiser et d'effectuer ensuite un pas dans cette direction. La recherche continue en cherchant une nouvelle direction jusqu'à convergence vers le minimum local. Cette procédure est arrêtée sur la base d'un certain critère d'arrêt. La détermination de la direction nécessite la connaissance des dérivées du premier ordre (matrice Jacobienne de la fonction à minimiser) pour quelques méthodes et du premier et deuxième ordre (matrice Jacobienne et matrice Hessienne de la fonction à minimiser) pour d'autres méthodes. Parmi les méthodes qui nécessitent seulement le Jacobien, on cite la méthode de descente de gradient (de la plus grande pente) et la méthode de gradients conjugués. La méthode de Newton (équation 2.76), qui nécessite le moins d'itérations pour la convergence, est la base pour plusieurs méthodes qui ont été développées afin d'apporter des solutions dues essentiellement à deux faiblesses de cette méthode.

$$\mathbf{p}^{(k+1)} = \mathbf{p}^{(k)} - [\mathbf{H}(\mathbf{p}^{(k)})]^{-1} \nabla \mathbf{F}(\mathbf{p}^{(k)}), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.76)$$

Avec  $\mathbf{p}$  : vecteur des paramètres à ajuster ;  $\mathbf{H}(\mathbf{p})$  : la matrice Hessienne ;  $\nabla \mathbf{F}(\mathbf{p})$  : le gradient de la fonction objective.

La première faiblesse concerne la direction du minimum qui est proportionnelle au produit de l'inverse de la matrice Hessienne par gradient de la fonction objective. Cependant, pour des problèmes pratiques divers, les efforts de calcul des matrices Hessiennes sont très coûteux en terme de temps et mémoire donc souvent pas commode, ou bien l'évaluation de la matrice Hessienne est laborieuse, ou bien elle n'est même pas disponible analytiquement. Ceci a conduit au développement d'une classe de méthodes qui utilisent seulement les valeurs de la fonction objective et de son gradient et sont étroitement rapprochées de la méthode du Newton. Ces méthodes sont connues sous le nom de quasi-Newton et ne nécessitent pas le calcul de la matrice Hessienne, mais plutôt produisent une série d'approximations de la matrice Hessienne et en même temps possèdent une vitesse rapide de convergence. La méthode la plus connue dans cette classe est la méthode BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfrab, Shannon) elle est implanté dans la fonction *fminunc* de MATLAB.

La deuxième faiblesse concerne le pas à utiliser d'une itération à une autre. Celui-ci, égal à un pour la méthode de Newton, est souvent source du problème de convergence de la méthode. Pour surmonter cette difficulté, deux classes de méthodes existent pour modifier la méthode du Newton pour garantir la convergence vers le minimum local d'un point de départ arbitraire. La première connue sous le nom de méthodes de région de confiance qui consistent à minimiser une approximation quadratique de la fonction objective dans une région elliptique, dont la taille est ajustée pour garantir la convergence. La deuxième connue sous le nom de méthodes de recherche par lignes (line search methods) qui modifient la méthode de Newton de deux façons : (i) utilisation d'un pas différent de un déterminé par minimisation de la fonction objective selon une ligne de recherche ; (ii) lorsque la matrice Hessienne n'est pas définie positive elle est remplacée par une approximation qui possède cette propriété pour garantir la convergence. Les méthodes de région de confiance sont dans un certain sens, duales des méthodes de recherche par lignes: les méthodes de région de confiance choisissent d'abord le pas d'étape (la taille de la région de confiance) et puis une direction d'étape tandis que les méthodes de recherche par lignes choisissent d'abord une direction d'étape et puis un pas d'étape.

Les méthodes de Gauss-Newton et Levenberg-Marquardt sont les plus connues parmi les méthodes de recherche par lignes. Elles sont particulièrement utilisées pour l'ajustement des paramètres des problèmes de moindres carrés non linéaires (non linear least square). L'algorithme

de Levenberg-Marquardt est une interpolation entre l'algorithme Gauss-Newton et la méthode de descente de gradient. Il est plus robuste que le celui de Gauss-Newton, dans le sens que dans beaucoup de cas il trouve une solution même si l'approximation initiale est très loin du minimum final. Cependant, pour des fonctions qui se comportent bien et des approximations initiales raisonnables des paramètres, l'algorithme de Levenberg-Marquardt tend à être un peu plus lent que l'algorithme Gauss-Newton. Ces deux algorithmes sont implantés dans les fonctions *lsqcurvefit* et *lsqnonlin* de MATLAB. Dans ce travail ces deux fonctions, avec l'option qui active l'algorithme de Levenberg-Marquardt, ont été utilisées. La première pour l'ajustement des paramètres des modèles semi empiriques basés sur la densité du solvant pour la corrélation de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques. La deuxième pour l'ajustement des paramètres d'interaction binaires pour la corrélation de l'ELV de mélanges binaires par les EdE de PR et PC-SAFT, puisque la fonction *lsqnonlin* offre plus de liberté dans la définition de la fonction objective.

## **2.11. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté brièvement les notions fondamentales de l'équilibre liquide vapeur et de l'équilibre solide phase supercritique. Nous avons ensuite détaillé les équations et les algorithmes utilisés pour le calcul de ces équilibres par les EdE. Les aspects numériques du calcul du coefficient de fugacité par les EdE de PR et PC-SAFT ont été explicités. Ces deux équations ont été implantées dans les programmes que nous avons élaborés pour la corrélation des données expérimentales de l'ELV de mélanges asymétriques et les données de solubilité de solutés solides dans un fluide supercritique. Enfin, nous avons traité succinctement le choix de la fonction objective à utiliser pour l'ajustement des paramètres d'interaction et l'algorithme pour la minimisation de la fonction objective.



## **CHAPITRE 3**

# **MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASE PAR LES RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS.**

## CHAPITRE 3

### MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASE PAR LES RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS.

#### 3.1. Introduction

Un réseau de neurones artificiel (RNA) est un processeur massivement distribué en parallèle, composé d'unités de traitement simples, qui a une propension naturelle pour stocker la connaissance empirique et de la rendre disponible à l'usage. Il ressemble au cerveau humain sur deux aspects:

- La connaissance est acquise par le réseau de son environnement à travers un processus d'apprentissage.
- Les forces de liaison interneuronale, connues sous le nom de poids synaptiques, sont employées pour stocker la connaissance acquise.

En abordant ce chapitre par cette définition d'un RNA, reproduite du livre de Haykin (1999), on peut alors, imaginer les vastes domaines d'application potentielle des RNA, concevoir l'intérêt qui leur a été réservé durant les deux dernière décennies, traduit par le nombre énorme de publications, et enfin comprendre pourquoi ils sont devenus un outil robuste de calcul scientifique dans plusieurs disciplines de sciences et d'ingénierie.

En raison de la disponibilité et la richesse bibliographique qui traite les fondements et les applications des RNA il est inutile de présenter avec détails toutes les notions théoriques des RNA, le lecteur peut consulter les excellents ouvrages de Freeman et Skapura (1991), Fausett (1994), Veelenturf (1995), Hagan et al. (1996), Gupta et al. (2003), Dreyfus (2005), Samarasinghe (2006) et Engelbrecht (2007). Par conséquent, on se limite dans ce chapitre à une présentation succincte des notions fondamentales des RNA et du vocabulaire nécessaire à la compréhension des parties suivantes de cette thèse. Nous examinons les facteurs majeurs affectant l'application réussie des RNA de type feedforward, en particulier les perceptrons multicouches (MLP, Multi Layer Perceptron) comme approximateurs universels de fonctions. Nous décrivons enfin la stratégie utilisée dans ce travail pour la modélisation neuronale des équilibres de phases.

#### 3.2. Notions fondamentales sur les réseaux de neurones artificiels

##### 3.2.1. Analogie entre neurone biologique et neurone artificiel

L'idée de réseaux neuraux artificiels a été inspirée de la manière par laquelle les neurones biologiques traitent les informations. Ce concept est utilisé pour mettre en oeuvre des logiciels de simulations des processus massivement parallèles qui impliquent des éléments de traitement

connectés dans une architecture de réseau. L'apprentissage dans le cerveau humain se fait à travers un réseau des neurones qui sont connectés par l'axone, les synapses et des dendrites (figure 3.1).

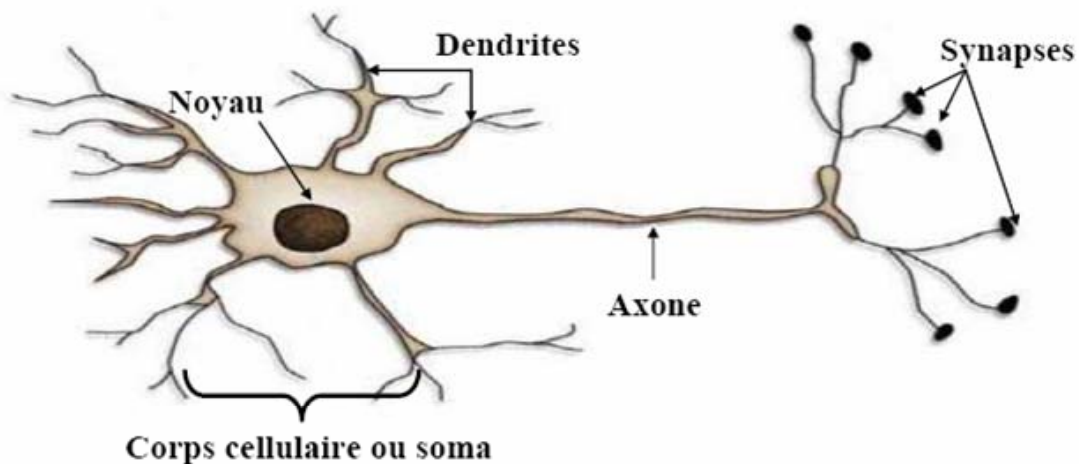


Figure 3.1 : Schéma d'un neurone biologique (Bouzidi, 2006).

Le neurone biologique est donc une cellule composée d'un corps cellulaire et d'un noyau. Le corps cellulaire se ramifie pour former ce que l'on nomme les dendrites. C'est par les dendrites que l'information est acheminée de l'extérieur vers le soma, corps du neurone. L'information traitée par le neurone chemine ensuite le long de l'axone (unique) pour être transmise aux autres neurones. La jonction entre deux neurones est appelée la synapse. Une résistance synaptique variable affecte le flux d'informations entre deux neurones biologiques. Les dendrites, recueillent, via les synapses, les signaux électrochimiques ou les potentiels d'action venant d'autres cellules ou de l'extérieur et les achemine vers le corps cellulaire ou le soma. Le soma, outre son rôle concernant le métabolisme de la cellule, collecte et concentre les informations et en fait une sommation dite "spatio-temporelle". Si le potentiel somatique dépasse un certain seuil, il y a émission d'un potentiel d'action, qui correspond à une oscillation électrique très brève. L'axone est un prolongement cellulaire chargé de faire passer l'information nerveuse à d'autres cellules à travers les synapses grâce à son arborisation terminale. Les synapses se trouvent au point de contact entre neurones, elles convertissent les impulsions nerveuses en signaux chimiques c'est-à-dire en molécules de neurotransmetteur. En effet, l'arrivée d'un potentiel d'action à l'extrémité d'un axone entraîne le passage d'une quantité de neurotransmetteurs dans l'intervalle synaptique. Ils permettent alors un passage pondéré de l'influx nerveux. Le nombre de synapses par neurone varie considérablement de plusieurs centaines à une dizaine de milliers.

Le neurone artificiel (figure 3.2) reçoit les entrées qui sont analogues aux impulsions électrochimiques que les dendrites de neurones biologiques reçoivent d'autres neurones. Il est donc un opérateur mathématique très simple qui traduit la représentation mathématique d'un neurone biologique. Selon, Dreyfus (2005) "un neurone est une fonction algébrique non linéaire, paramétrée,

à valeur bornée". Il possède des entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieurs, et une sortie. La valeur de la sortie résulte du calcul de la somme des entrées, pondérées par des coefficients (dits poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire bornée de cette somme pondérée. Cette fonction (dite fonction d'activation) est le plus souvent une fonction sigmoïde, mais peut également être une gaussienne, un échelon.

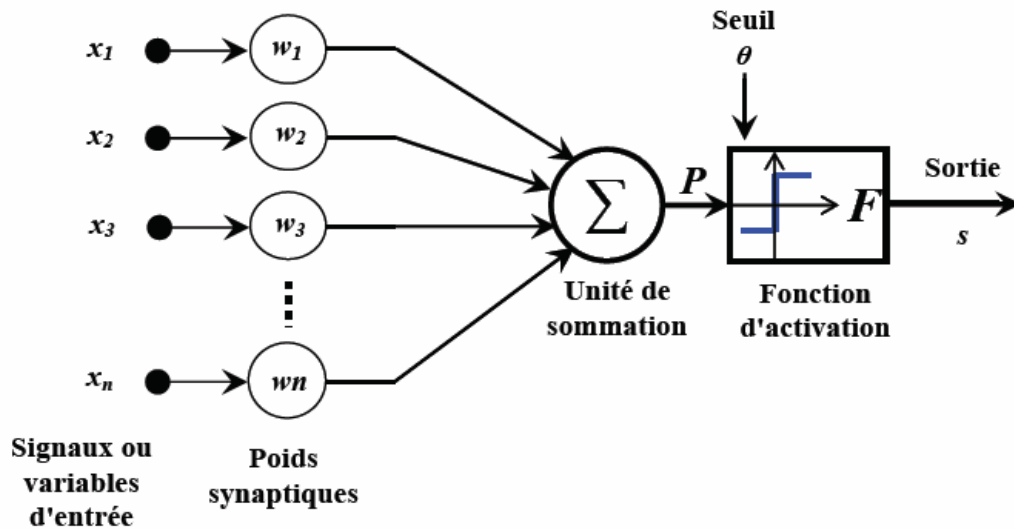


Figure 3.2 : Schéma d'un neurone artificiel (Bouzidi, 2006).

La figure 3.3 résume la correspondance entre le neurone artificiel et le neurone biologique. On remarque dans cette description schématique, que chaque composant ou constituant du neurone artificiel trouve son inspiration biologique.

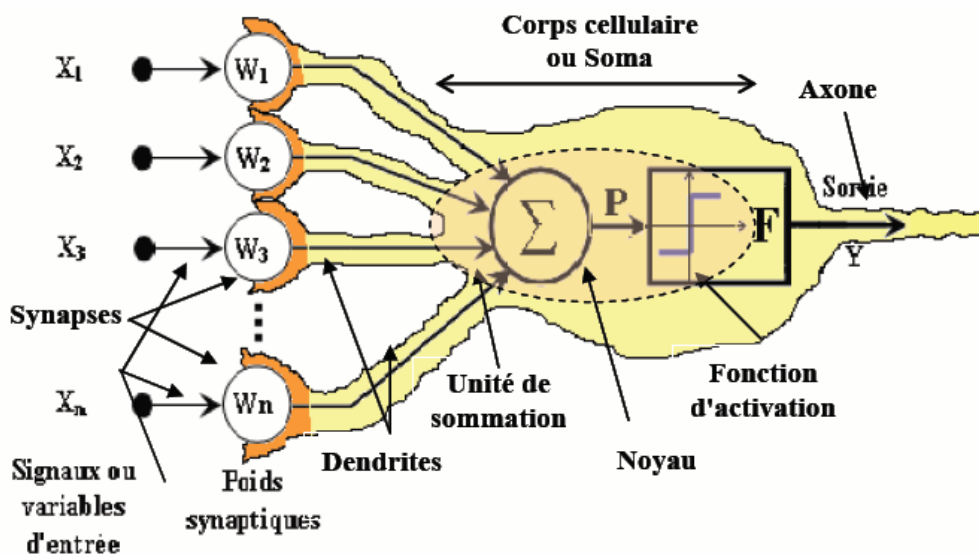


Figure 3.3 : Schéma de comparaison entre un neurone biologique et un neurone artificiel (Bouzidi, 2006).

### 3.2.2. Concept du réseau de neurones de type feedforward

Les neurones artificiels sont arrangés en couches (figure 3.4), où la couche d'entrée reçoit des signaux d'entrée ( $u_i$ ) du monde réel et chaque couche successive reçoit les sorties pondérées ( $w_{ij}u_i$ ) de la couche précédente comme son entrée résultant ainsi en un RNA de type feedforward (cas de perceptrons multicouches), dans lequel chaque sortie d'une couche est alimentée en avant à la couche qui la succède où elle est traitée. Les sorties de la dernière couche constituent les sorties au monde réel.

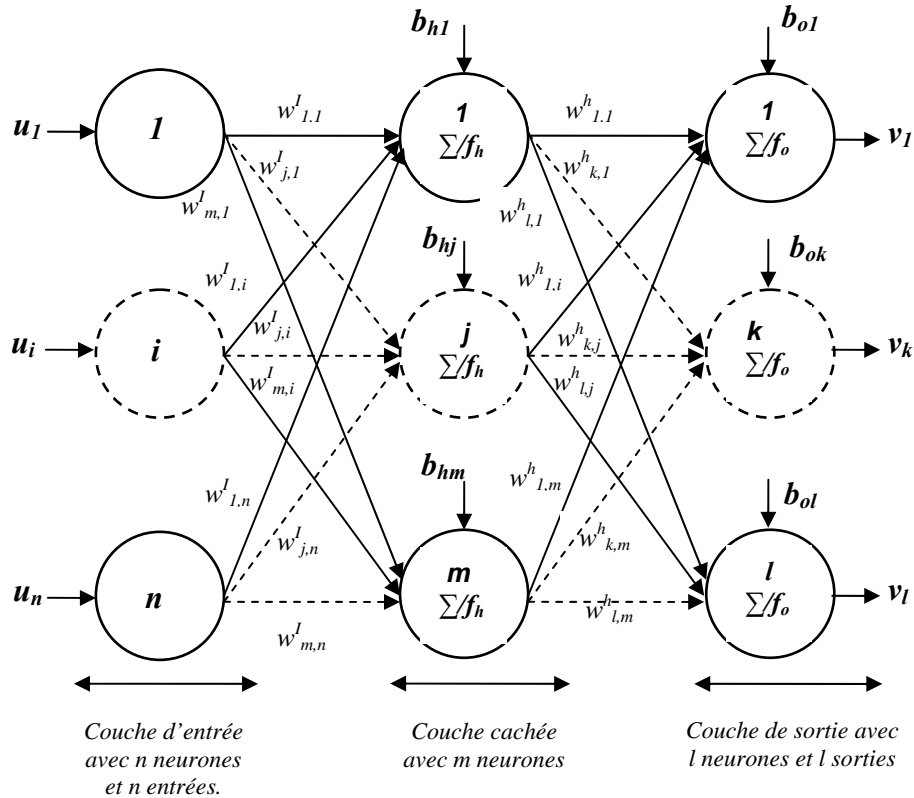


Figure 3.4: Réseau de neurones artificiels de type feedforward.

Dans un tel RNA de type feedforward un neurone, dans une couche cachée ou une couche de sortie, a deux tâches :

- Il additionne le biais aux entrées pondérées de plusieurs connexions et applique ensuite une fonction d'activation (dite aussi fonction de transfert ou encore fonction de seuillage) à cette somme comme donnée par l'équation 3.1 (pour le neurone  $j$  de la couche cachée de la figure 3.4) :

$$z_j = f_h \left( \sum_{i=1}^n w_{ji}^l u_i + b_{hj} \right); \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (3.1)$$

- Il propage la valeur résultante par les connexions partantes aux neurones de la couche suivante où elle subit le même processus tel que donné par l'équation 3.2 (par exemple les

sorties de la couche cachée alimentée au neurone  $k$  de la couche de sortie donnent la sortie  $v_k$  ) :

$$v_k = f_o \left( \sum_{j=1}^m w_{kj}^h z_j + b_{ok} \right); \quad k = 1, 2, \dots, l \quad (3.2)$$

En combinant des équations 3.1 et 3.2 on obtient la relation entre la sortie  $v_k$  et les entrées  $u_i$  du RN:

$$v_k = f_o \left( \sum_{j=1}^m w_{kj}^h f_h \left( \sum_{i=1}^n w_{ji}^l u_i + b_{hj} \right) + b_{ok} \right); \quad k = 1, 2, \dots, l \quad (3.3)$$

Le nombre de neurones dans la couche d'entrée et la couche de sortie est fixé par le nombre de variables indépendantes et dépendantes respectivement. Le modélisateur définit le nombre de couches cachées et le nombre de neurones dans chaque couche cachée. Le développement du modèle est réalisé par un processus d'apprentissage dans laquelle un ensemble de données expérimentales des variables indépendantes est présenté à la couche d'entrée du réseau. Les sorties de la couche de sortie comprennent une prédiction des variables dépendantes. Le réseau apprend les relations entre les variables indépendantes et dépendantes par la comparaison itérative des sorties calculées et des sorties expérimentales et l'ajustement postérieur de la matrice de poids et le vecteur des biais de chaque couche par un algorithme d'apprentissage de rétro propagation du gradient de l'erreur. Ainsi le réseau développe un modèle neuronal capable de prédire avec précision acceptable les variables de sortie comprises dans le domaine des données d'apprentissage. Par conséquent, l'objectif de la modélisation neuronale est de réduire au minimum les erreurs de prédiction de l'ensemble des données de validation présentées au réseau à la fin de l'étape d'apprentissage.

### 3.2.3. Fonctions d'activation

La fonction d'activation calcule la valeur de l'état du neurone qui est transmise aux neurones avants. La fonction d'activation sert aussi à introduire une non-linéarité dans le fonctionnement du neurone. A la différence des neurones biologiques dont l'état est binaire, la plupart des fonctions de transfert sont continues, offrant une infinité de valeurs possibles comprises dans l'intervalle  $[0, +1]$  ou  $[-1, +1]$ . Il existe de nombreuses formes possibles pour la fonction de transfert. Le tableau 3.1 résume quelques fonctions de transfert utilisées dans le programme de calcul techniques MATLAB<sup>®</sup> (Hagan et al (1996)).

En outre, du fait que la continuité et la différenciabilité des fonctions d'activation à tous les points sont les caractéristiques requises par les algorithmes d'optimisation actuels, les fonctions d'activation typiques qui accomplissent ces exigences sont la fonction linéaire, la fonction tangente hyperbolique et la fonction sigmoïde logarithmique. Selon Samarasinghe (2006) la fonction linéaire

est plus appropriée pour les neurones de sorties alors que les fonctions sigmoïdes sont plus appropriées pour les neurones des couches cachées.

Tableau 3.1 : Fonctions de transfert usuelles,  $a=f(n)$

Nom de la fonction	Relation entrée / sortie	Graphes de la fonction	Fonction MATLAB® correspondante
Seuil	$a = 0$ si $n < 0$ $a = 1$ si $n \geq 0$		hardlim
Seuil symétrique	$a = -1$ si $n < 0$ $a = 1$ si $n \geq 0$		hardlims
Linéaire	$a = n$		purelin
Linéaire saturée	$a = 0$ si $n < 0$ $a = n$ si $0 \leq n \leq 1$ $a = 1$ si $n > 1$		satlin
Linéaire saturée symétrique	$a = -1$ si $n < -1$ $a = n$ si $-1 \leq n \leq 1$ $a = 1$ si $n > 1$		satlins
Linéaire positive	$a = 0$ si $n < 0$ $a = n$ si $n \geq 0$		poslin
Logistique (Sigmoid logarithmique)	$a = \frac{1}{1 + e^{-n}}$		logsig
Tangente hyperbolique	$a = \frac{e^{+n} - e^{-n}}{e^{+n} + e^{-n}}$		tansig
Triangulaire de base	$a = 1 -  n $ , $-1 \leq n \leq +1$ $a = 0$ , autrement		tribas

### 3.2.4. Architecture des réseaux de neurones artificiels

Nous avons introduit plus haut le concept de RNA de type feedforward, il existe cependant d'autres types de RNA. Une description succincte, basée sur le guide d'utilisateur de la boîte à outils des RN de MATLAB® (Demuth et Beale (2000)), des principaux types de RNA est donné dans ce qui suit:

#### 3.2.4.1. Les réseaux de neurones à fonctions radiales de base

Il s'agit d'une "spécialisation" d'un perceptron multicouche. Les neurones de ces réseaux sont actifs pour une zone restreinte de l'espace d'entrée qui est définie par des fonctions radiales de base (RBF, Radial Basis Function Network). Cette technique consiste à utiliser la non linéarité d'une fonction pour ponctuer la réponse des neurones des couches cachées. La figure 3.5 montre l'implantation MATLAB® d'un neurone RBF. Ici l'entrée nette de la fonction de transfert de *radbas* (une gaussienne) est la distance vectorielle entre son vecteur de poids  $\mathbf{w}$  et le vecteur d'entrée  $\mathbf{p}$ , multiplié par le biais  $\mathbf{b}$ . Le signe  $\|\text{dist}\|$  dans cette figure signifie que la fonction accepte le vecteur d'entrée  $\mathbf{p}$  et une ligne la matrice des poids et calcule leur produit.

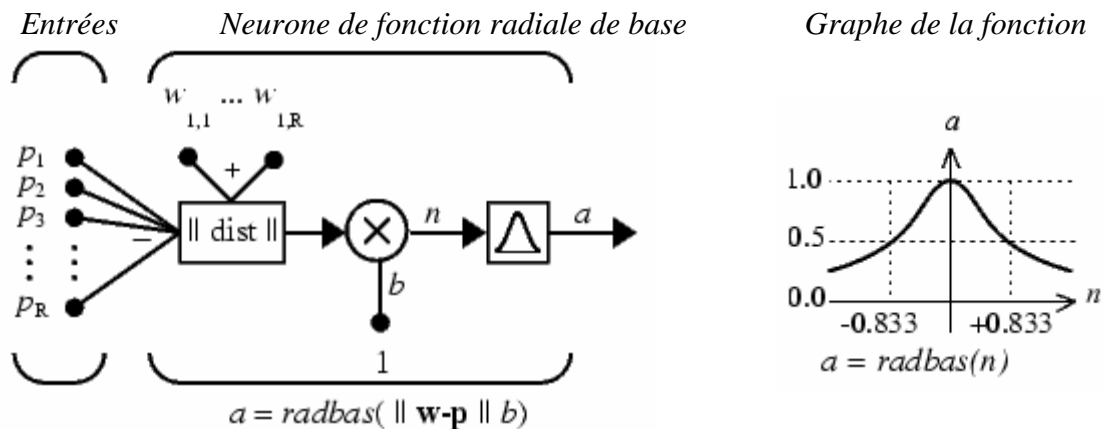


Figure 3.5 : Schéma d'un neurone de fonction radiale de base

La fonction radiale de base a un maximum de 1 quand son entrée est 0. Lorsque la distance entre  $\mathbf{w}$  et  $\mathbf{p}$  diminue la sortie augmente. Ainsi, un neurone RBF agit comme un détecteur qui produit 1 chaque fois que l'entrée  $\mathbf{p}$  est identique à son vecteur de poids  $\mathbf{w}$ . Le biais  $\mathbf{b}$  permet à la sensibilité du neurone d'être ajustée. Par exemple, si un neurone avait un biais de 0.1 il donnerait une sortie de 0.5 pour n'importe quel vecteur d'entrée  $\mathbf{p}$  à une distance vectorielle de 8.326 (0.8326/b) de son vecteur de poids  $\mathbf{w}$ .

On distingue différents types de RN RBF selon le processus que subit la sortie de la seule couche cachée de neurones de fonction radiale de base. Les figures 3.6, 3.7 et 3.8 montrent, respectivement, les structures des implantations MATLAB® des RN de fonction radiale de base, RN probabilistes (Probabilistic Neural Networks) et RN à régression généralisée (Generalized Neural



Networks). Il faut noter qu'ici, la fonction de transfert est une exponentielle et l'opérateur sommation disparaît au profit de l'opération multiplication (élément par élément des matrices). Les réseaux RBF nécessitent beaucoup plus de neurones qu'un réseau feedforward.

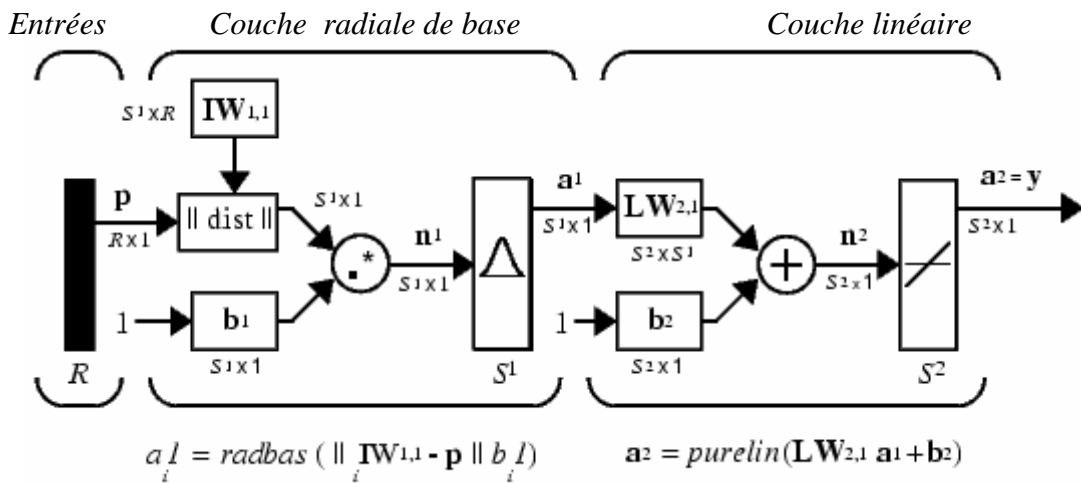


Figure 3.6 : Schéma de l'implantation MATLAB® du réseau de neurones RBF

Les réseaux neurones probabilistes sont généralement utilisés pour des problèmes de classification. La première couche qui est un RBF, donne une information sur la ressemblance entre la donnée d'entrée et le jeu de données utilisé lors de l'apprentissage. La deuxième couche produit comme sortie un vecteur de probabilité. Finalement, une fonction de transfert compétitive produit 1 ou 0.

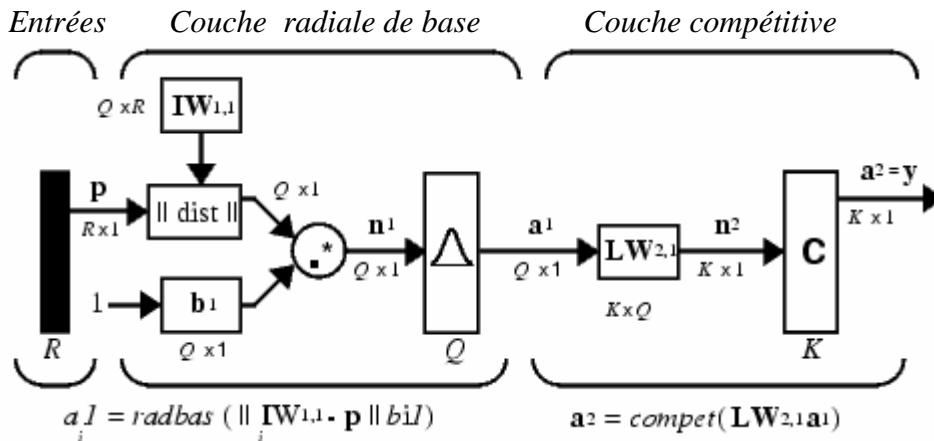


Figure 3.7 : Schéma de l'implantation MATLAB® d'un réseau de neurones probabiliste

Dans un réseau à régression généralisée, il y a un réseau RBF auquel on ajoute une couche de sortie constituée d'une fonction de transfert linéaire. Le signe **nprod** signifie une multiplication élément par élément, moralisée par la somme des éléments de  $\mathbf{a}$ . Ces réseaux sont aussi utilisés en tant qu'approximateur de fonction, mais sont plus lourds d'utilisation que les MLP.

### 3.2.4.2. Les réseaux compétitifs ou cartes auto organisatrices

Ces réseaux peuvent détecter des régularités et des corrélations dans les données d'entrées et peuvent adapter leurs réponses en fonction de ces entrées. Les neurones de ces réseaux peuvent reconnaître des groupes dans les vecteurs d'entrée. Les cartes auto organisatrices peuvent apprendre à reconnaître des groupes de vecteurs similaires, ce qui entraîne que les neurones physiquement proches les uns des autres dans la couche de neurones à répondre à ces vecteurs d'entrée similaires.

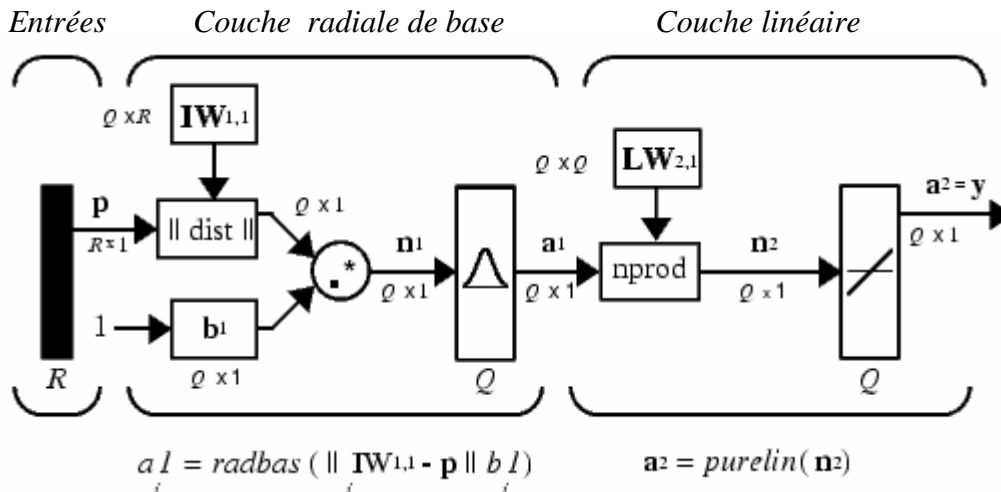


Figure 3.8 : Schéma de l'implantation MATLAB<sup>®</sup> d'un réseau de neurones à régression généralisée.

La figure 3.9 montre l'architecture d'un réseau de neurones compétitif ou réseau de Kohonen. Le signe  $\| \text{ndist} \|$  dans cette figure signifie la multiplication du vecteur d'entrées  $\mathbf{p}$  et la matrice de poids d'entrées  $\mathbf{IW}_{1,1}$  et produit un vecteur ayant  $S^1$  éléments. Les éléments sont le négatif des distances entre le vecteur d'entrées  $\mathbf{p}$  et les vecteurs  $\mathbf{iIW}_{1,1}$  formés des lignes de la matrice de poids d'entrées. Il Calcule l'entrée nette  $\mathbf{n}^1$  d'une couche compétitive en trouvant la distance négative entre le vecteur d'entrées  $\mathbf{p}$  et les vecteurs de poids et ajoutant les biais  $\mathbf{b}$ . Si tous les biais sont nuls, la valeur maximale de l'entrée d'un neurone est 0. Cela arrive quand le vecteur d'entrées  $\mathbf{p}$  est égal au vecteur de poids de ce neurone.

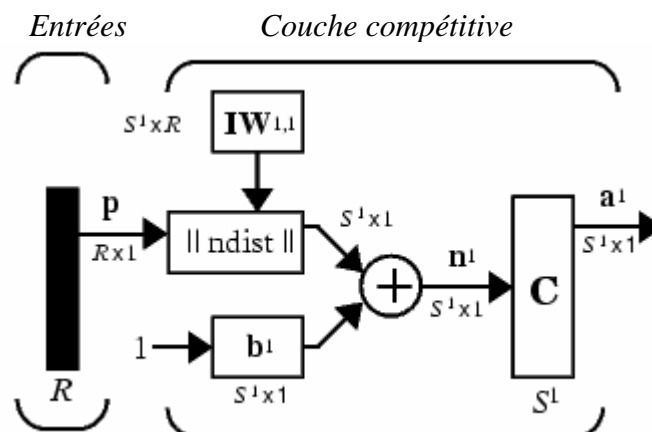


Figure 3.9 : Architecture d'un réseau de neurones compétitifs ou réseau de Kohonen.

La fonction de transfert compétitive accepte un vecteur d'entrées nettes pour une couche et retourne les sorties des neurones de 0 pour tous les neurones à l'exception du neurone vainqueur, le neurone associé à l'élément le plus positif de l'entrée nette  $n^1$ . La sortie du neurone vainqueur est 1. Si tous les biais sont nuls, alors le neurone dont le vecteur de poids est le plus proche du vecteur d'entrées possède l'entrée nette la moins négative et, donc, gagne la compétition pour produire 1.

Les poids des neurones vainqueurs sont ajustés suivant la loi de Kohonen qui impose que le poids d'un neurone qui est proche des données d'entrée sera ajusté à la prochaine étape. Ainsi, ce type de réseau est capable d'apprendre à catégoriser des vecteurs d'entrée.

L'architecture du réseau de carte auto organisatrice (figure 3.10) ressemble à celui d'un réseau compétitif, sauf qu'aucun biais n'est utilisé. La fonction de transfert compétitive donne 1 pour l'élément  $a^1_i$  correspondant au neurone vainqueur tandis que tous les autres éléments de  $a^1$  sont nuls.

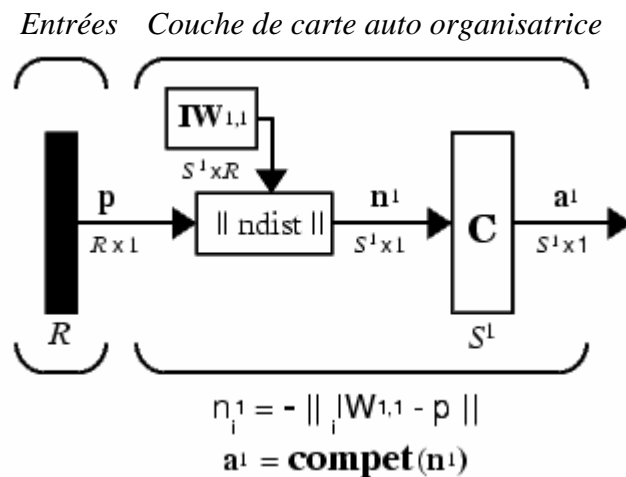


Figure 3.10 : Schéma de l'implantation MATLAB® d'un réseau de carte auto organisatrice

Les cartes auto organisatrices apprennent à classifier des vecteurs d'entrée selon la façon dont ils sont groupés dans l'espace. Ceci diffère des réseaux compétitifs où les neurones et leurs voisins apprennent à reconnaître des groupements dans l'espace d'entrée. En effet, la règle d'évolution des poids des neurones suit la règle de Kohonen sauf qu'au lieu d'activer l'unique neurone vainqueur, tous les neurones se trouvant au voisinage (inférieur à une distance  $d$  par exemple), seront eux aussi activés. Ces réseaux sont très utilisés pour l'analyse de données. Ils permettent de cartographier en deux dimensions et de distinguer des groupes dans des ensembles de données.

La méthode LVQ (Learning Vector Quantization) permet d'entraîner les réseaux de neurones compétitifs de manière supervisée. Comme la classification se fait par le calcul de distance entre les poids des vecteurs d'entrée, il n'y a pas de mécanisme strict qui permettent de

définir si les vecteurs d'entrées sont dans la mêmes classe ou non. Celles-ci peuvent être imposées par l'utilisateur.

Les réseaux LVQ (figure 3.11) ont une première couche de neurones compétitifs et une seconde constituée de neurone à fonction de transfert linéaire. Ce type de réseaux apprend à classifier mais grâce à la seconde couche, ce réseau classera selon les critères de classification imposés par l'utilisateur.

### 3.2.4.3. Les réseaux récurrents

Un réseau de neurone est dit bouclé ou récurrent lorsque des sorties de neurones d'une couche sont connectées aux entrées d'une couche d'indice inférieur. Autrement dit, lorsqu'on se déplace dans le réseau en suivant le sens des connexions, il est possible de trouver au moins un chemin qui revient à son point de départ. La sortie d'un neurone du réseau peut donc être fonction d'elle-même ; cela n'est évidemment concevable que si la notion de temps est explicitement prise en considération. Raison pour la quelle ce type de réseaux sont appelés dynamique. Ainsi, à chaque connexion d'un réseau de neurones bouclé est attaché, outre un poids comme pour les réseaux non bouclé, un retard, multiple entier de l'unité de temps choisie. Une grandeur, à un instant donné, ne pouvant pas être fonction de sa propre valeur au même instant, tout cycle du graphe du réseau doit avoir un retard non nul.

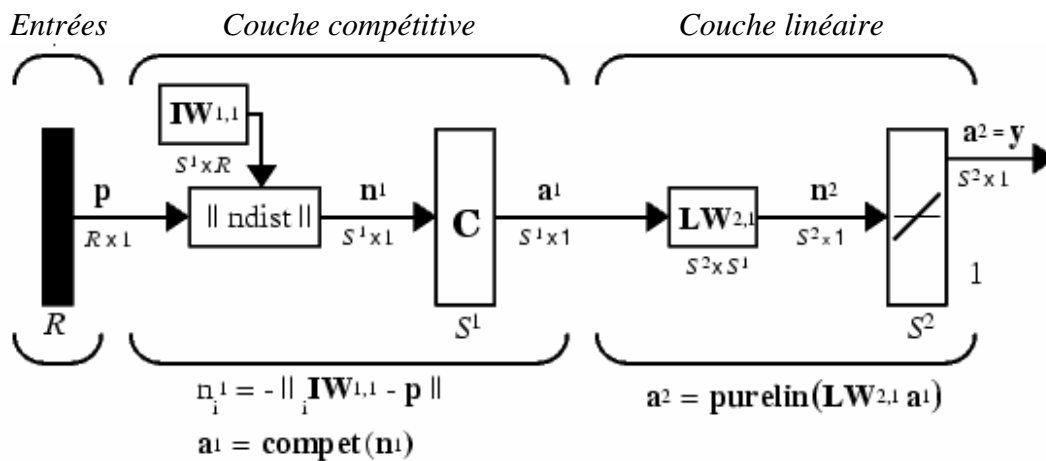


Figure 3.11 : Schéma de l'implantation MATLAB® d'un réseau LVQ

Le réseau d'Elman (figure 3.12) à des neurones *tansig* dans sa couche cachée récurrente et un neurone linéaire dans sa couche de sortie. Ce type de réseau peut aussi approximer n'importe qu'elle type de fonction pourvu que la couche cachée ait assez de neurones. Puisque ce réseau peut enregistrer de l'information pour une référence future, il est capable d'apprendre des associations aussi bien temporelles que spatiales. Ces réseaux sont des réseaux récursifs, un peu plus complexes que les MLP. Chaque cellule est connectée à toutes les autres et les changements de valeurs de

cellules s'enchaînent en cascade jusqu'à un état stable. Ces réseaux sont bien adaptés à la reconnaissance de formes.

Le réseau de Hopfield (figure 3.13) est totalement interconnecté, c'est le réseau récurrent par excellence. Il n'y a plus de notions de couche, du fait que chaque neurone du réseau est connecté à tous les autres et les changements de valeurs des neurones s'enchaînent en cascade jusqu'à un état stable.

Ce réseau peut être testé avec un ou les plus vecteurs d'entrées qui sont présentés comme des conditions initiales au réseau. Après que l'on donne les conditions initiales, le réseau produit une sortie qui est alors retournée pour devenir l'entrée. Ce processus est répété à plusieurs reprises jusqu'à ce que la sortie se stabilise. A la fin chaque vecteur de sortie devrait converger vers un vecteur de point d'équilibre de conception qui est le plus proche de l'entrée qui l'a provoqué. Ce type de réseau est utilisé essentiellement dans la reconnaissance de la parole et la reconnaissance des formes.

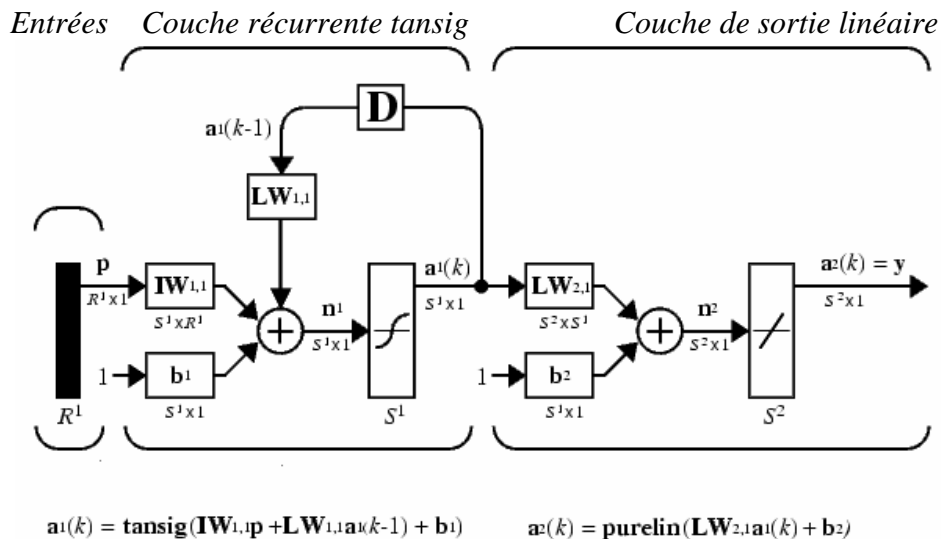


Figure 3.12 : Schéma de l'implantation MATLAB® du réseau récurrent de Elman

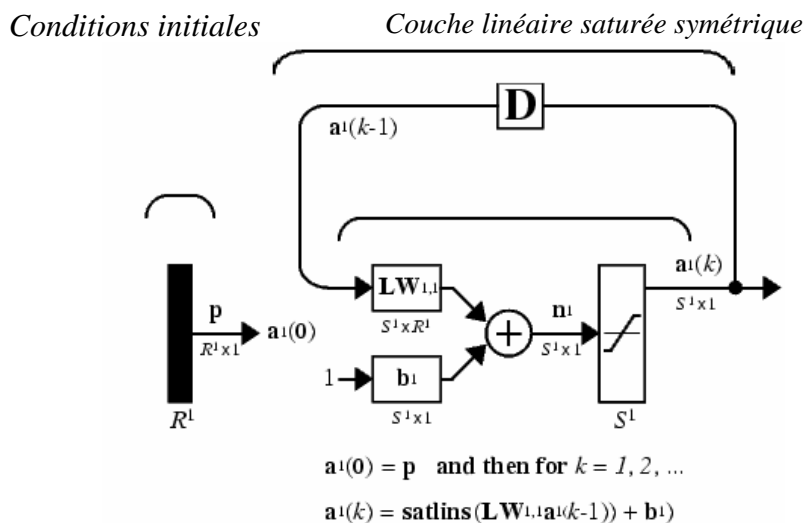


Figure 3.13 : Schéma de l'implantation MATLAB® du réseau récurrent de Hopfield

### **3.2.5. Sélection d'un réseau de neurones artificiel**

Bien que la stratégie de sélection d'un modèle neuronal reste encore un sujet de débat, en raison peut être que le développement d'un modèle neuronal relève plus de l'art que de la science, il est clair que l'application réussie des RNA pour la modélisation des problèmes d'ingénierie est fortement affectée par quatre facteurs majeurs :

- Type de réseau,
- Structure de réseau (nombre de couches cachées, nombre de neurones par couche cachée),
- Fonctions d'activation,
- L'algorithme d'apprentissage.

#### **3.2.5.1. Sélection du type de réseau**

Parmi les réseaux de neurones de type forward qui possèdent la propriété d'approximateur universel de fonction, on trouve les MLP et les RBF. Bien que ces deux types de réseaux aient cette propriété, ils présentent, cependant, un certain nombre de différences qui sont essentiellement :

- Un RBF n'a qu'une seule couche cachée, alors qu'un MLP peut avoir une ou plusieurs couches cachées.
- Pour un MLP, les neurones des couches cachées ou de la couche de sortie ont le même modèle, alors que les neurones de la couche cachée du RBF n'ont pas le même modèle et en plus différent, au niveau de leurs fonctions d'activation, des neurones de la couche de sortie.
- La couche cachée d'un RBF est non linéaire et la couche de sortie est linéaire alors que, les couches cachées et la couche de sortie d'un MLP, sont toutes non linéaires. Cependant, en cas de régression non linéaire la couche de sortie est de préférence linéaire.

Pour une approximation non linéaire d'une fonction et pour un même degré de précision, le MLP nécessite un nombre plus réduit de paramètres (poids synaptiques) que le RBF. L'utilisation de fonctions radiales implique une modification de l'algorithme de rétro propagation. L'apprentissage est souvent réalisé en deux étapes distinctes : une phase de détermination des centres des fonctions radiales suivie d'une phase de détermination des poids synaptiques. Cependant, cette approche ne garantit pas de conduire à un optimum de la fonction d'erreur.

Toutefois, pour traiter des problèmes multidimensionnels, les RBF nécessitent un nombre de neurones de type RBF (et, donc, un nombre de paramètres), bien plus important, que le nombre de neurones d'un MLP utilisant des fonctions sigmoïdes C'est ce qui fait, en pratique, la plupart des applications des réseaux de neurones en génie chimique ont utilisé des MLP. C'est, particulièrement, le cas des applications relatives à la modélisation des équilibres de phases par les RNA.

### **3.2.5.2. Sélection de la structure du réseau**

Il est bien établi que la variation du nombre des neurones de(s) couche(s) cachée(s) a un effet significatif sur la capacité de prédiction du réseau. Le nombre adéquat de neurones cachés dépend d'une façon complexe de :

- les nombres de neurones de la couche d'entrées et de sorties ;
- la taille ou la dimension de l'échantillon d'apprentissage ;
- la quantité de bruit dans les cibles (sorties du réseau) ;
- la complexité de la fonction ou de la classification à faire apprendre au réseau ;
- l'architecture du réseau ;
- le type de fonction d'activation des neurones cachés ;
- l'algorithme d'apprentissage ;
- la régularisation

Dans la plupart des situations, il n'y a aucune façon de déterminer le nombre adéquat de neurones cachés sans faire l'apprentissage de plusieurs réseaux et d'évaluer ensuite l'erreur de généralisation de chaque réseau. Très peu de neurones cachés donnent des erreurs d'apprentissage et de généralisation trop élevées en raison du sous apprentissage. Par contre un nombre trop élevé de neurones cachés, donne une erreur d'apprentissage très faible mais une erreur de généralisation trop élevée en raison du sur apprentissage.

Plusieurs règles heuristiques ont été proposées pour fixer le nombre de neurones cachés. Une de ces règles heuristiques suggère une taille de la couche cachée quelque part entre la taille de couche d'entrée et la taille de couche de sortie (Blum (1992)). Selon Swingler (1996) une règle heuristique suggère que pour les RN à plusieurs couches avec une couche cachée, celle-ci n'exige jamais de neurones plus que deux fois le nombre de neurones de la couche d'entrée. Selon Dreyfus (2005), à présent il n'y a aucune méthode qui permet de déterminer le nombre approprié de neurones cachés afin de réaliser une performance donnée. Donc, il est nécessaire de se servir d'une méthodologie spécifique. Pour Plumb et al (2005) la façon la plus commune d'optimiser la performance d'un RNA est en variant le nombre de neurones dans la couche (s) cachée et choisissant l'architecture avec la meilleure capacité de généralisation. D'après Sarle (1997), ces règles heuristiques n'ont aucun sens parce qu'elles ignorent la taille de l'échantillon d'apprentissage, la quantité de bruit des cibles et la complexité de la fonction. Même si on limite la considération à la minimisation de l'erreur d'apprentissage sur des données non bruitées, il est très facile de construire les contre-exemples qui réfutent ces règles.

Cependant, Curry et Morgan (2006), ont étudié les difficultés relatives à la sélection d'une structure de réseau neurale, affirment aussi que les règles heuristiques ont peu à offrir et que de telles règles, suggérant que le nombre de neurones cachés doit être directement lié au nombre de

neurones des couches d'entrée et de sortie, ont seulement un intérêt historique, étant populaire immédiatement après le travail de Rumelhart et al. (1986). En ce qui concerne la méthode suggérée pour le choix le nombre de couches cachées et des neurones cachés dans la conception d'un modèle neuronal, les résultats de l'étude de Curry et Morgan (2006) montrent que ni les règles heuristiques ni les concepts statistiques ne peuvent être utilisés d'une manière irréfutable. Ils ont conclu que la stratégie la plus simple, *raisonnable* et probablement la plus populaire encore est la stratégie "du praticien" qui consiste à se concentrer sur la capacité de généralisation du RN et sur la minimisation de la racine de l'erreur quadratique moyenne. La difficulté évidente pour cette stratégie est le fardeau de calcul excessif provoqué par le processus d'expérimentation de modèles différents : la cause est "l'explosion combinatoire" du nombre des modèles neuronaux différents qui doivent être exécutés.

### **3.2.5.3. Sélection de la fonction d'activation**

Les fonctions d'activation pour les unités cachées sont nécessaires pour introduire la non linéarité dans le réseau. Sans non linéarité, les unités cachées ne seraient pas de réseaux plus puissants que juste des perceptrons purs (aucun neurone caché, juste des neurones d'entrée et de sortie). La raison est qu'une fonction linéaire de fonctions linéaires est de nouveau une fonction linéaire. Cependant, c'est la non linéarité (la capacité de représenter des fonctions non-linéaires) qui fait des réseaux à plusieurs couches, si puissants. Presque n'importe quelle fonction non-linéaire fait le travail, à part des polynômes. Pour l'apprentissage par rétro propagation, la fonction d'activation doit être différentiable et il est préférable qu'elle soit bornée; les fonctions sigmoïdes comme *logsig* et *tansig* et la fonction de Gaussienne sont les choix les plus habituels. La fonction *tansig* qui produit des valeurs positives et négatives a tendance à donner un apprentissage rapide que des fonctions qui produisent seulement des valeurs positives comme la fonction *logsig*, à cause du meilleur conditionnement numérique.

Pour des neurones cachés, des fonctions d'activation sigmoïdes sont d'habitude préférables aux fonctions d'activation de seuil. Les réseaux avec des unités de seuil sont difficiles à faire apprendre parce que la fonction d'erreur est constante, de là le gradient n'existe pas ou égal à zéro, écartant ainsi la possibilité d'utiliser les algorithmes d'apprentissage de rétro propagation du gradient de l'erreur qui sont plus efficaces. Même l'apprentissage par les méthodes qui n'utilisent pas les gradients "comme le recuit simulé (simulated annealing) et les algorithmes génétiques" les fonctions sigmoïdes sont plus faciles pour l'apprentissage que les fonctions de seuil. Avec des neurones sigmoïdes, une petite variation des poids synaptiques entraîne d'habitude une variation des sorties, qui permet de dire si la variation des poids est bonne ou mauvaise. Avec des unités de seuil, une petite variation des poids ne produira souvent aucune variation des sorties.



Pour les neurones de la couche de sortie, le choix d'une fonction d'activation doit obéir à la convenance de la distribution des valeurs cibles (Sarle (1997)) pour:

- des cibles binaires (0/1), la fonction logistique est un choix excellent (Jordan, 1995).
- des cibles continues et bornées, les fonctions *logsig* de *tansig* peuvent être utilisées, pourvu que les valeurs cibles soient normalisées.
- les valeurs cibles positives, mais n'ont aucune borne supérieure, la fonction d'activation exponentielle peut être utilisée, mais faire attention au problème de débordement.
- des cibles continues sans bornes connues, la fonction d'activation linéaire (*purelin*) est préférable.

#### **3.2.5.4. Sélection de l'algorithme d'apprentissage**

L'apprentissage est la procédure par laquelle les valeurs des poids synaptiques du réseau sont déterminées et la structure de réseau est établie. Elle est réalisée à l'aide d'un algorithme d'apprentissage qui n'est rien plus qu'un certain type d'algorithme d'optimisation, tel que la programmation non-linéaire, la programmation génétique, l'analyse d'intervalle, ou le recuit simulé, plus des méthodes de substitution des différences finies pour les dérivées. Plusieurs algorithmes d'apprentissage utilisent la procédure de rétro propagation et bien que chacun ait ses propres avantages, comme le taux de calcul et les exigences de calcul et de mémoire de stockage, il n'y a aucun algorithme qui convient à tous les problèmes. La performance de chaque algorithme dépend du processus modélisé, de l'échantillon d'apprentissage et le mode d'apprentissage. Cela explique que le choix des algorithmes, quoique d'une importance primordiale, dépend étroitement de l'application concernée et demeure principalement expérimental.

L'algorithme de rétro propagation du gradient comporte, donc, deux phases :

- La première phase "forward" concerne le signal fonction qui se propage vers l'avant du réseau, d'un neurone à un autre, après initialisation des poids synaptiques et des biais. Pendant cette phase, les poids synaptiques restent inchangés. Cette phase commence, donc, à la première couche cachée par le calcul du signal fonction de tous les neurones qui la constitue et se termine à la couche de sortie par le calcul de la fonction d'erreur de tous les neurones qui la constitue aussi.
- La deuxième phase "backward" concerne le signal erreur qui se propage, dans le sens contraire, couche par couche, à partir de la couche de sortie. Pour chaque neurone, le gradient local de l'erreur est calculé pour permettre la correction des poids synaptiques, liaison par liaison, selon une règle connue sous le nom de la règle Delta. Dans le cas d'un neurone de sortie, le gradient local est égal au signal d'erreur multiplié par la dérivée de la fonction d'activation appliquée à l'entrée nette de ce neurone.

L'algorithme de rétropropagation peut prendre deux formes ou deux modes. La première, dite rétropropagation incrémentale ou séquentielle, consiste à modifier les poids après chaque présentation. Au contraire, la rétropropagation par lots (*batch backpropagation*) n'ajuste les poids qu'au bout d'un certain nombre de présentations (une époque), généralement égal au nombre d'exemples de l'échantillon d'apprentissage. Sous cette forme, on évite l'interférence entre les modifications successives des poids : en calculant le gradient sur la somme des erreurs obtenues pour chaque exemple du lot, on effectue une sorte de moyenne. Cependant, si la base d'apprentissage est très importante, le besoin en capacité de mémoire de stockage et la redondance des informations rend la procédure par lot moins efficace que la procédure séquentielle.

Puisque la rétropropagation se résume à un problème de recherche de minimum, son utilisation soulève au moins trois questions liées à l'optimisation multidimensionnelle :

- Vers quel minimum la convergence s'effectue-t-elle ?
- À quelle vitesse l'algorithme converge-t-il ?
- Quelles sont les capacités de mémoire nécessaires ?

Les algorithmes de rétro propagation implantés actuellement dans les logiciels de RNA varient en fonction de la méthode d'optimisation utilisée et ont pour but de porter la meilleure solution à ces trois questions. Ils appartiennent à une des cinq classes suivantes :

- Descente du gradient ;
- Descente des gradients conjugués ;
- Quasi-Newton ;
- Levenberg-Marquardt ;
- Régularisation

Le tableau 3.2 résume les algorithmes d'apprentissage par rétro propagation implanté dans la boîte à outils des RN du programme MATLAB<sup>®</sup> (Demuth et Beale (2000)).

Un problème important a tendance à apparaître lors d'un apprentissage est celui du sur apprentissage. Si le réseau de neurone apprend par coeur, il donnera de mauvais résultats quand on lui présentera des données exclues du jeu d'apprentissage. Des méthodes existent pour optimiser la phase d'apprentissage afin que le phénomène de sur ou sous apprentissage disparaisse, dont la technique de l'arrêt précoce (*early stopping*) et la technique de régularisation. La première technique consiste à diviser les données disponibles en trois lots distincts. Le premier lot sert à l'apprentissage du RN. Le second lot sert à tester le réseau. Le troisième lot sert à vérifier si le réseau a une bonne capacité de généralisation.

Pour le deuxième lot l'erreur (entre les prédictions et les cibles) de test, calculée au cours de la phase d'apprentissage, doit normalement diminuer (la variance diminue). Mais quand le réseau commence à apprendre par coeur (le biais augmente, alors l'erreur de test recommence à croître),

l'apprentissage est alors arrêté avant la fin d'où le nom de "apprentissage avec arrêt précoce" (stopped training) donné par Bourquin et al. (1997) ou "apprentissage atténuée" (attenuated training) donné par Plumb et al. (2002). L'apprentissage avec arrêt précoce est généralement applicable avec les algorithmes de rétro propagation de la descente du gradient, de la descente des gradients conjugués, de quasi-Newton et de Levenberg-Marquardt. La technique de la régularisation Bayésienne utilise une fonction de performance modifiée conçue pour réduire au minimum le sur apprentissage par le lissage de la surface d'erreur de l'échantillon d'apprentissage.

**Tableau 3.2 :** Résumé des caractéristiques des algorithmes d'apprentissage de rétro propagation implantés dans MATLAB® (Demuth et Beale (2000)).

Algorithme	Caractéristiques
<b>Descente du gradient</b>	
Descente du gradient simple ( <i>traingd</i> )	Descente du gradient de base. Réponse lente; peut être utilisée pour apprentissage en mode séquentiel
Descente du gradient avec moment ( <i>traingdm</i> )	Descente du gradient avec moment. Le moment permet à un réseau de répondre non seulement au gradient local, mais aussi aux tendances récentes dans la surface d'erreur. Sans moment un réseau peut être coincé dans un minimum local peu profond. Plus rapide que <i>traingd</i> , peut être utilisée que pour apprentissage en mode séquentiel
Descente du gradient avec taux d'apprentissage variable ( <i>traingda</i> )	Taux d'apprentissage variable. Plus rapide que <i>traingd</i> , mais ne peut être utilisée que pour apprentissage en mode batch. Utilise des règles heuristiques pour la variation du taux d'apprentissage
Descente du gradient avec moment et taux d'apprentissage variable ( <i>traingdx</i> )	Descente du gradient avec inertie (momentum) et taux d'apprentissage variable
<b>Descente des gradients conjugués</b>	
Descente des gradients conjugués avec la méthode de mise à jour de Fletcher-Reeves ( <i>traingcf</i> )	Il possède la plus petite mémoire de stockage parmi les algorithmes de gradient conjugués.
Descente des gradients conjugués avec la méthode de mise à jour de Polak-Ribière ( <i>traingcp</i> )	Nécessite une mémoire de stockage légèrement plus grande que <i>traingcf</i> . Convergence plus rapide sur quelques problèmes.
Descente des gradients conjugués avec la méthode de reprises Powell-Beale ( <i>traingcb</i> )	Nécessite une mémoire de stockage légèrement plus grande que <i>traingcp</i> . Convergence Généralement plus rapide.
Scaled conjugate gradient ( <i>traingcsg</i> )	Le seul algorithme de gradients conjugués qui n'exige aucune recherche de ligne. Très bon algorithme d'apprentissage en général.
<b>Quasi-Newton</b>	
BFGS quasi-Newton ( <i>traingbfg</i> )	Il exige le stockage d'une approximation de la matrice Hessienne et nécessite plus de calcul à chaque itération que les algorithmes de gradients conjugués, mais possède habituellement une convergence plus rapide.
Sécante à un pas ( <i>traingoss</i> )	Cet algorithme exige moins de stockage et calcul par époque que l'algorithme BFGS. On peut considérer cela un compromis entre des algorithmes de quasi-Newton complets et des algorithmes de gradients conjugués.
<b>Levenberg-Marquardt</b>	
Levenberg-Marquardt ( <i>trainglm</i> )	C'est l'algorithme d'apprentissage le plus rapide pour les réseaux de taille modérée. Il a la caractéristique de réduction de mémoire pour l'utilisation quand l'échantillon d'apprentissage est grand.
<b>Régularisation</b>	
Régularisation Bayésienne ( <i>traingbr</i> )	Mise à jour des poids et des biais selon l'optimisation de Levenberg-Marquardt. Il réduit au minimum une combinaison d'erreurs quadratiques et des poids et détermine ensuite la combinaison correcte afin de produire un réseau avec une capacité de généralisation meilleure. Ce processus est appelé la régularisation Bayésienne. Il réduit la difficulté de déterminer l'architecture de réseau optimum.

Plumb et al. (2005) ont comparé les classes d'algorithmes du tableau 3.2 implantés dans trois logiciels de RNA différents quand appliqués à quelques problèmes de l'industrie pharmaceutique. Parmi leurs conclusions, est que les modèles neuronaux utilisant l'apprentissage par l'algorithme de régularisation Bayésienne de MATLAB<sup>®</sup> ont une performance meilleure que les modèles de MATLAB<sup>®</sup> utilisant les algorithmes de rétro propagation de la descente du gradient, de la descente des gradients conjugués, de quasi-Newton et de Levenberg-Marquardt avec apprentissage atténué.

Bien que, comme mentionné plus haut, la modélisation avec les réseaux de neurones relève plus de l'art que de la science, il y'a quelques recommandations pour améliorer les performances de l'algorithme de rétro propagation du gradient. Ces recommandations sont les suivantes (Jerbi 2006):

- Le mode séquentiel est préféré au mode Batch, et c'est d'autant plus vrai que la taille de l'échantillon d'apprentissage est grande.
- Un MLP apprend plus vite, avec l'algorithme de rétro propagation du gradient, quand la fonction d'activation utilisée pour les neurones du réseau est impaire. Ceci n'est pas le cas de la fonction logistique, par contre, c'est le cas de la fonction tangente hyperbolique. Les valeurs cibles doivent être dans l'intervalle image du domaine de définition de la fonction d'activation. Le domaine doit être réduit pour les parties asymptotiques de la courbe de la fonction d'activation pour éviter le ralentissement du processus d'apprentissage par saturation des neurones du réseau. Ainsi, on retient un intervalle  $[\varepsilon ; 1-\varepsilon]$  pour la fonction sigmoïde et un intervalle  $[-1+\varepsilon ; 1-\varepsilon]$  pour la fonction tangente hyperbolique,  $\varepsilon$  est un nombre de l'ordre de 0,1.
- Chaque variable d'entrée doit subir un prétraitement, tel que sa valeur moyenne, calculée sur l'ensemble de l'échantillon d'apprentissage, soit la plus proche de zéro, ou bien la plus petite comparée à son écart type correspondant. De plus, afin d'accélérer le processus d'apprentissage, les variables entrée, relatives à l'échantillon d'apprentissage, doivent être décorrélées ce qui peut être fait par l'analyse en composante principale. Une fois décorrélées, les variables d'entrée doivent être mises à une échelle telle que les covariances soient, à peu près égales, ce qui permet une vitesse d'apprentissage uniforme, au niveau de l'ensemble des poids synaptiques.
- Un choix judicieux des valeurs initiales des poids synaptiques permet une convergence plus rapide de l'algorithme de rétro propagation du gradient. En effet, des valeurs initiales grandes engendrent une saturation des neurones et, donc, un ralentissement du processus d'apprentissage puisque les gradients locaux prennent des valeurs faibles. Des valeurs initiales petites font que l'algorithme va tourner dans une zone réduite de la surface d'erreur, au voisinage de l'origine. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas d'une fonction d'activation impaire, comme la tangente hyperbolique.

- Idéalement, les neurones du réseau doivent apprendre avec le même coefficient d'apprentissage. Plus la couche cachée est proche de la couche de sortie, plus les gradients locaux, au niveau des neurones qui la composent sont grands. L'inverse est, aussi, vrai, pour une couche proche de la couche d'entrée. Ainsi, on devrait affecter un coefficient d'apprentissage plus faible pour les couches proches de la couche de sortie que pour les couches proches de la couche d'entrée.

### **3.3. Modélisation des équilibres de phases par les RNA**

La connaissance expérimentale des équilibres de phases est le plus souvent représentée par les grandeurs mesurables telles que la température et la pression d'équilibre ainsi que la composition des phases en équilibre. D'autre part, les relations qui lient les variables d'état d'un système donné, décrivant un état d'équilibre de phases, sont régies par la règle de phases qui définit la variance ou le degré de liberté du système. Bien que les RNA font partie des modèles de boîtes noires qui représentent une relation empirique entre des ensembles d'entrées et de sorties, le choix de variables d'entrées et de sorties est décisif pour que le modèle neuronal se rapproche des modèles déterministes. Par conséquent la sélection des données expérimentales des équilibres de phases et des données supplémentaires des corps purs, le choix des variables d'entrées et de sorties et le prétraitement des données constituent la première étape de la modélisation neuronale des équilibres de phases. L'étape suivante concerne le choix des paramètres du réseau de neurones qui vont permettre au réseau d'apprendre à partir des données sélectionnées la relation entre les entrées et les sorties choisies. La troisième étape est consacrée à l'opération d'apprentissage et le test de généralisation du réseau choisi. Enfin la performance du réseau peut être, éventuellement, comparée avec celles des autres types de modélisation. La figure 3.14 résume les étapes de la méthodologie utilisée dans ce travail pour la modélisation neuronale des équilibres liquide vapeur de mélanges binaires et de la solubilité de solutés solides dans le dioxyde de carbone supercritique.

#### **3.3.1. Recueil des données**

Les données utilisées dans ce travail sont des données de la littérature, publiées dans des revues de renommée établies, dont les auteurs confirment avoir effectué les tests de cohérences requis. Par ailleurs, les bases de données spécialisées comme, par exemple, la Dortmund Data Bank (DDBST) <http://www.ddbst.de/new/DDB.htm> ou DIPPR de DECHEMA [http://www.dechema.de/en/start\\_en.html](http://www.dechema.de/en/start_en.html) peuvent être aussi sollicitées pour les données des équilibres de phases.

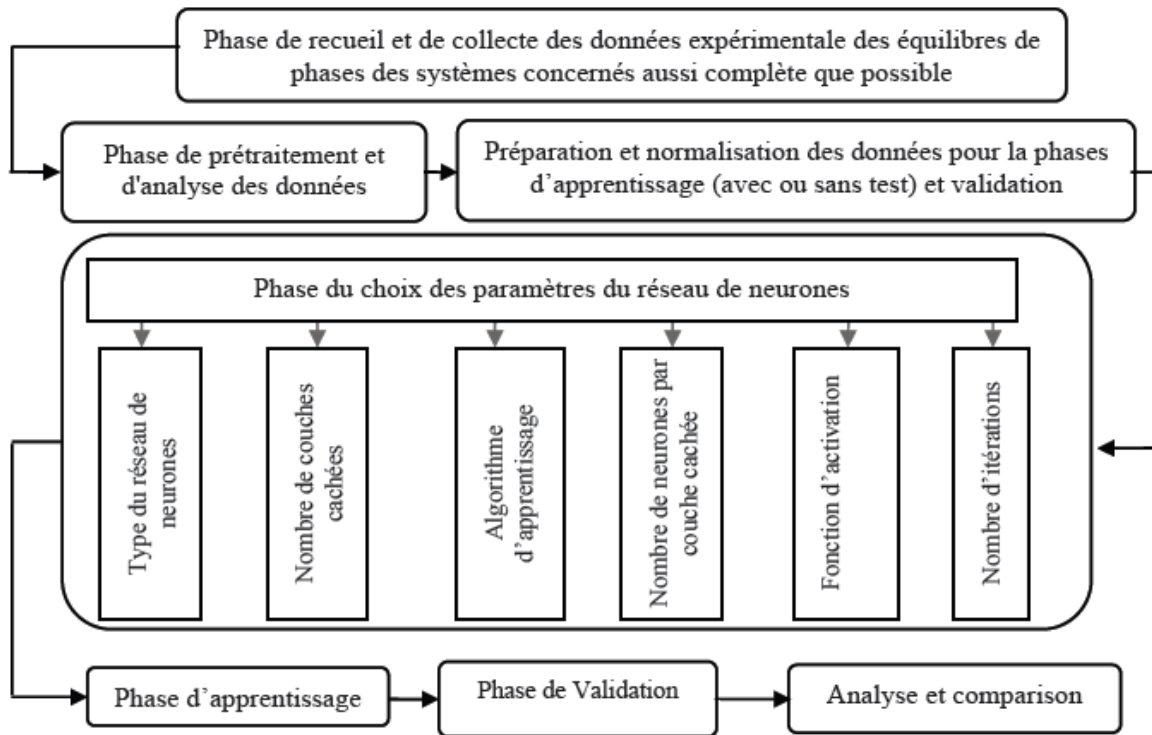


Figure 3.14 : Etapes de la procédure de modélisation neuronale des équilibres de phases

### 3.3.2. Sélection des variables d'entrées et de sorties

Lorsqu'on conçoit un modèle à partir de mesures, il est indispensable que l'ensemble des variables d'entrée soit aussi réduit que possible ; en effet, à chaque entrée du modèle correspond un nombre de paramètres égal au nombre de neurones cachés. Il est donc nécessaire

- que la représentation des entrées soit aussi compacte que possible,
- que la représentation des entrées contienne tous les facteurs pertinents par rapport à la grandeur à modéliser, mais seulement ceux-ci. En effet, la présence de variables qui ont, sur la grandeur à modéliser, moins d'influence que les perturbations ou le bruit, entraîne celle de paramètres superflus et introduit des variations non significatives sur les variables d'entrées, qui constituent autant de sources d'erreur pour le modèle.

Le choix de variables pour les entrées et les sorties, pour la modélisation de l'ELV et la solubilité de solutés solides, adopté dans ce travail repose sur trois critères :

- Respect de la règle des phases pour les variables d'état
- Pour des considérations pratiques le modèle doit représenter un calcul courant dans la conception des procédés (point de bulle, point de rosée, calcul flash)
- Pour différencier entre les données de l'équilibre de phases de plusieurs mélanges il faut ajouter aux variables d'état des paramètres physiques des composés du mélange. Dans ce travail notre choix s'est porté sur les paramètres critiques et le facteur acentrique puisque ces

paramètres sont généralement disponibles ou peuvent être estimés par les méthodes de contribution de groupes. Ils sont en plus utilisés dans la modélisation par les EdE cubiques.

### 3.3.3. Normalisation et traitement des données

Avant tout apprentissage, il est indispensable de normaliser et de centrer toutes les variables d'entrée. En effet, si des entrées ont des grandeurs très différentes, celles qui sont petites n'ont pas d'influence sur l'apprentissage. Il existe plusieurs approches de normalisation des données dont le choix dépend de la nature des données et de la fonction à approximer. Cependant, les deux méthodes suivantes sont les plus utilisées ;

- La normalisation qui a pour but d'avoir des données ayant une distribution normale de moyenne égale à zéro et un écart type égal à un. Cette méthode a l'équation de normalisation suivante:

$$\text{Valeur normalisée} = \frac{\text{Valeur réelle} - \text{Valeur moyenne}}{\text{Ecart Type}} \quad (3.4)$$

La fonction *prestd* de MATLAB<sup>®</sup> réalise la normalisation selon l'équation 3.4, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction *poststd*.

- La normalisation qui a pour but d'avoir les données normalisées comprises entre -1 et +1 en utilisant l'équation de normalisation suivante:

$$\text{Valeur normalisée} = \frac{2(\text{Valeur réelle} - \text{Minimum})}{\text{Maximum} - \text{Minimum}} - 1 \quad (3.5)$$

La fonction *premnmx* de MATLAB<sup>®</sup> réalise la normalisation selon l'équation 3.5, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction *posmnmx*. Dans ce travail nous avons utilisé ces deux méthodes de normalisation.

### 3.3.4. Choix des paramètres de RNA

#### 3.3.4.1. Type du réseau

Le réseau de type feedforward est le réseau le plus utilisé pour l'approximation des fonctions des données statiques. Il est d'ailleurs le réseau par défaut pour les interfaces graphiques de réseaux de neurones, *nntool* et *nftool*, de MATLAB<sup>®</sup>. Par conséquent, le réseau de type feedforward, fonction *newff* de MATLAB<sup>®</sup>, a été notre choix.

### 3.3.4.2. Nombre de couches cachées

Comme nous l'avons mentionné plus haut, il n'y a pas de règles générales qui fixent le nombre de couches cachées d'un MLP pour un problème donné. Par conséquent la stratégie d'essai et erreur (trial and error) est la plus raisonnable (Curry et Morgan (2006)). Le critère d'arrêt est la capacité de généralisation (phase de validation du réseau) et une fonction de performance donnée (Plumb et al. (2005)). La capacité de généralisation est évaluée en calculant un vecteur du meilleur ajustement linéaire  $[\alpha, \beta, R]$  de la sortie calculée par le RNA en fonction de la sortie cible pour un ensemble de données (égal à un tiers de la base de données et bien distribuées sur l'espace de données) non utilisées dans la phase d'apprentissage. Ce vecteur est constitué de la pente de la droite de régression linéaire,  $\alpha$ , de l'ordonnée à l'origine,  $\beta$ , et du coefficient de corrélation,  $R$ . Idéalement ce vecteur doit être égal à  $[\alpha, \beta, R] = [1, 0, 1]$ . Ce vecteur est aisément obtenu à l'aide de la fonction *postreg* de MATLAB<sup>®</sup>. Pour la fonction de performance nous avons utilisé l'erreur relative absolue moyenne (ERA M) ou l'erreur absolue moyenne (EAM), entre la sortie calculée et la sortie cible, à fixer pour chaque sortie.

Nous avons implanté cette stratégie dans ce travail en commençant par une seule couche et on fait varier le nombre de neurones en commençant par un nombre réduit (égal au nombre des neurones de la couche d'entrée) et en ajoutant chaque fois un neurone jusqu'à un nombre maximum (égal à cinq fois le nombre des neurones de la couche d'entrée). Cette variation se fait à l'intérieur d'une boucle externe qui fait varier l'algorithme d'apprentissage, elle même à l'intérieur d'une autre boucle externe qui fait varier la fonction d'activation.

Si aucune topologie à une seule couche, qui vérifie le critère d'arrêt, n'est pas obtenue on considère alors l'utilisation d'une deuxième couche cachée.

### 3.3.4.3. Algorithme d'apprentissage

En ce qui concerne le choix de l'algorithme d'apprentissage, le programme commence par l'algorithme par défaut de MATLAB<sup>®</sup>, à savoir l'algorithme de Levenberg-Marquardt (*trainlm*). Il utilise ensuite l'algorithme de la régularisation Bayésienne (*trainbr*). L'adoption de ce choix, bien qu'il ne soit pas probablement le meilleur, est basée sur les conclusions du travail de Plumb et al. (2005). Puisqu'une étude récente (Torrecilla et al. 2009) stipule que l'algorithme de descente des gradients conjugués avec la méthode de mise à jour de Polak-Ribière (*traincgp*) est le meilleur pour la modélisation des problèmes considérés par les auteurs de cette étude. Il faut remarquer que ce genre de résultats qui apparaissent souvent contradictoires fait en sorte que la modélisation neuronale soit considérée par certains plus de l'art que de la science.



#### 3.3.4.4. Fonction d'activation

Pour le choix de la fonction d'activation nous avons opté pour les fonctions sigmoïdes pour les couches cachées et la fonction linéaire simple pour la couche de sortie. On commence par la fonction tangente hyperbolique (fonction *tansig* de MATLAB<sup>®</sup>) ensuite la fonction logistique (fonction *logsig* de MATLAB<sup>®</sup>). Pour les réseaux avec plusieurs couches cachées nous avons utilisé la même fonction d'activation.

#### 3.3.4.5. Nombre d'itération

Le nombre d'itération est lié à un autre facteur, très souvent négligé par certains, qui est l'initialisation des poids synaptiques et les biais des neurones cachés et neurones de sortie. L'utilisation de différentes initialisation aide à éviter le problème de convergence vers le minimum local. Dans ce travail nous avons opté pour l'initialisation aléatoire par défaut de MATLAB<sup>®</sup> et l'exécution de l'apprentissage de la même topologie d'un réseau avec un nombre suffisant (20 à 30) de différentes initialisations.

#### 3.3.5. Apprentissage

Pour réduire le temps de recherche et éviter le problème de sur apprentissage nous avons adopté l'apprentissage atténué avec tous les algorithmes d'apprentissage à l'exception de l'algorithme de régularisation Bayésienne.

#### 3.3.6. Validation ou Généralisation

Après l'obtention de la meilleure structure du RN qui vérifie la fonction de performance choisie pour chaque sortie, on présente au réseau un ensemble de données de validation pour tester sa capacité de généralisation. L'évaluation est réalisée par le calcul de vecteur du meilleur ajustement linéaire cité plus haut est une évaluation visuelle de la distribution des sortie cible par rapport à la droite de l'ajustement linéaire idéal.

#### 3.3.7. Analyse et Comparaison

La dernière étape est la comparaison des résultats de la modélisation neuronale, sous forme visuelle par des tracés de diagrammes d'équilibre ou de calcul d'erreur des prédictions, avec les modèles conventionnels, les EdE pour les ELV et la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques et les modèles semi empiriques à base de densité pour la solubilité également.

### **3.4. Conclusion**

Tout au long de ce chapitre, nous avons donné un maximum d'informations sur les réseaux de neurones d'une façon générale tout en mettant l'accent sur les réseaux de neurones de type feedforward, vraisemblablement les plus utilisés dans les modélisations statiques du fait qu'ils sont doués de la propriété d'approximation universelle.

Nous avons présenté un algorithme d'apprentissage très utilisé dans la communauté connexionniste: l'algorithme de rétro propagation du gradient. Plusieurs travaux lui ont été consacrés et un certain nombre de modifications ont été proposées pour accélérer le temps d'apprentissage, réduire les besoins en mémoire de stockage et améliorer la capacité de généralisation ainsi que les performances du réseau obtenu. Un résumé des caractéristiques des algorithmes d'apprentissage de rétro propagation implantés dans MATLAB<sup>®</sup> a été présenté.

Vers la fin, nous avons également présenté la stratégie implantée dans les programmes élaborés pour la modélisation des ELV et la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques.

# **CHAPITRE 4**

## **CONTRIBUTIONS A LA MODELISATION NEURONALE DES EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR DES MELANGES BINAIRES.**

## CHAPITRE 4

### CONTRIBUTIONS A LA MODELISATION NEURONALE DES EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR DES MELANGES BINAIRES.

#### 4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'application de la stratégie décrite dans le deuxième chapitre pour la modélisation neuronale des équilibres liquide vapeur à pressions élevées d'un système constitué de six mélanges binaires de  $CO_2$  avec six esters (hexanoate d'éthyle, octanoate d'éthyle, décanoate d'éthyle, carbonate de diéthyle, butanoate d'éthyle et acétate d'isopropyle), et d'un système constitué de trois mélanges binaires de  $N_2$  avec trois n-alcanes (n-pentane, n-heptane et n-nonane). Nous avons aussi considéré l'ELV à basse pression en réalisant la modélisation neuronale d'un système de six mélanges binaires différents : trois mélanges du diéthyle carbonate (DEC) avec trois cétones (acétone, 2-butanone et 2-pentanone) et trois mélanges du 1,4-dioxane avec le cyclopentane, cyclohexane et le benzène. Le choix de ces systèmes est motivé en premier lieu par la disponibilité des données expérimentales à partir de la littérature. Concernant le système  $CO_2$ -esters, le choix est motivé aussi par le fait que les trois binaires de  $CO_2$  avec les trois esters, décanoate d'éthyle, hexanoate d'éthyle, et octanoate d'éthyle ont été modélisés chacun par un RNA par Mohanty (2005), avec respectivement les topologies suivantes : (2:8:2), (2:5:2) et (2:6:2). Le nombre total de paramètres (poids plus biais) est de 101 pour 91 points de données expérimentales. L'idée originale dans ce travail était de regrouper plusieurs binaires d'un composé (dans ces cas  $CO_2$  et  $N_2$ ) avec des composés de même espèce chimique (dans ces cas esters et n-alcanes) dans le but d'augmenter la taille de la base de données est de réduire le nombre de paramètres du modèle neuronal par rapport à la taille de la base de données et le nombre de mélanges binaires. Les résultats de la modélisation neuronale de l'ELV du système  $CO_2$ -esters ont été publiés dans le "Brazilian Journal of Chemical Engineering" (Si-Moussa et al. (2008a)), tandis que les résultats des deux autres études ont été présentés aux conférences internationales CITEDD'2008 à Tlemcen, Algérie du 6 au 8 Mai 2008 (Si-Moussa et al. (2008c)) et EQUIFASE'2009 à ALGARVE, Praia da Rocha, Portugal du 17 au 20 Octobre 2009 (Si-Moussa et al. (2009b)).

#### 4.2 Modélisation neuronale des équilibres liquide vapeur à pressions élevées

La méthodologie de modélisation neuronale des ELV, décrite dans le deuxième chapitre et résumée dans la figure 3.14, est appliquée dans la suite de ce chapitre pour la modélisation de l'ELV des systèmes mentionnés plus haut.

### 4.2.1. Modélisation d'un système CO<sub>2</sub>-esters

#### 4.2.1.1. Recueil et sélection des données expérimentales

Les données de mesures expérimentales des ELV sont rapportées, généralement, dans la littérature par les variables intensives, température, pression et composition de la phase liquide et la phase vapeur. Pour les six mélanges binaires de CO<sub>2</sub>(1)-ester(2) considérés, la source et le domaine des données utilisées pour la modélisation neuronale sont indiqués dans le tableau 4.1. Pour pouvoir représenter les six binaires par un seul RNA, on a besoin de choisir d'autres variables pour différencier entre des mêmes valeurs des données des variables intensives pour des mélanges différents. Du moment que les propriétés critiques et le facteur acentrique sont des propriétés spécifiques, disponibles et ou au cas échéant elles peuvent être estimés par les méthodes de contribution de groupe, utilisées pour la modélisation par les EdE cubiques, notre choix s'est porté donc sur la température critique, la pression critique et le facteur acentrique des esters. Ces données sont regroupées dans le tableau 4.2.

**Tableau 4.1:** Source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA pour le système CO<sub>2</sub>-esters.

Système	T (K)	P (MPa)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	N	Référence	
CO <sub>2</sub> -décanoate d'éthyle	308.2	1.665-7.109	0.2580-0.8454	0.9998	9	(Hwu et al., 2004)	
	318.2	1.699-7.891	0.2297-0.7775	0.9996-0.9998	10		
	328.2	1.699-9.218	0.2068-0.7780	0.9992-0.9998	11		
CO <sub>2</sub> -hexanoate d'éthyle	308.2	1.699-6.462	0.2823-0.8480	0.9990-0.9994	8		
	318.2	1.699-7.823	0.2301-0.8541	0.9976-0.9992	10		
	328.2	1.733-9.218	0.2090-0.8463	0.9963-0.9987	12		
CO <sub>2</sub> -octanoate d'éthyle	308.2	1.75-7.177	0.2786-0.8904	0.9995-0.9997	9		
	318.2	1.699-7.823	0.2407-0.8063	0.9992-0.9997	10		
	328.2	1.699-9.218	0.2088-0.8156	0.9985-0.9996	12		
CO <sub>2</sub> -carbonate de diéthyle	308.45	4.72-7.14	0.500-0.892	0.9947-0.9973	9		(Cheng et Chen, 2005)
	313.45	4.50-7.69	0.450-0.840	0.9950-0.9983	9		
	318.55	4.30-8.20	0.400-0.780	0.9933-0.9977	10		
CO <sub>2</sub> -butanoate d'éthyle	308.45	4.80-6.80	0.480-0.810	0.9940-0.9974	7		
	313.45	4.60-7.90	0.430-0.820	0.9950-0.9983	8		
	318.55	4.55-8.90	0.395-0.860	0.9940-0.9985	8		
CO <sub>2</sub> -acétate d'isopropyle	308.45	3.30-6.40	0.462-0.880	0.9933-0.9974	8		
	313.45	3.08-7.16	0.400-0.897	0.9930-0.9973	8		
	318.55	3.06-7.80	0.360-0.899	0.9929-0.9967	10		
Les six binaires	308.2-328.2	1.665-9.218	0.2068-0.899	0.9929-0.9998	168	---	

**Tableau 4.2:** Propriétés des corps purs utilisées dans ce travail pour le système CO<sub>2</sub>-esters

Composé	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (MPa)	ω	Référence
Ethyle caprate	680.82	1.788	0.742	(Hwu et al., 2004)
Ethyle caproate	611.62	2.548	0.555	
Ethyle caprylate	648.64	2.118	0.653	
Carbonate de diéthyle	576.00	3.390	0.485	(Cheng et Chen, 2005)
Ethyle butyrate	566.00	3.060	0.463	
Acétate d'isopropyle	538.00	3.580	0.355	

#### 4.2.1.2. Normalisation des données

Toutes les données d'entrée et de sortie ont été normalisées dans le but d'avoir une distribution normale de moyenne égale à zéro et un écart type égal à un en utilisant l'équation de normalisation suivante:

$$Valeur\ normalisée = \frac{Valeur\ réelle - Valeur\ moyenne}{Ecart\ Type} \quad (4.1)$$

La fonction *prestd* de MATLAB<sup>®</sup> réalise la normalisation selon l'équation 4.1, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction *poststd*. Le tableau 4.3 donne la moyenne et l'écart-type utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des entrées et des sorties du RNA.

**Tableau 4.3:** Moyenne et écart-type utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données pour le système CO<sub>2</sub>-esters.

	T (K)	x <sub>1</sub>	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (MPa)	ω	y <sub>1</sub>	P (MPa)
Moyenne	316.69	0.59353	607.23	2.7031	0.55126	0.99776	5.3557
Ecart-type	7.1613	0.17636	49.381	0.6593	0.12754	0.0020015	1.8574

Parmi les sept variables sélectionnées, cinq (propriétés critiques et facteur acentrique de l'ester, la température et la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase liquide) sont choisies comme entrées, la pression et la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur sont choisie comme sorties. Ce choix de variables d'entrées et de sortie est motivé par la règle de phases, les considérations pratiques (calcul du point de bulle, calcul du point de rosée ou calcul flash) et le besoin de représenter les six mélanges binaires par un seul réseau. Donc en fixant deux variables intensives prévue par la règle de phases (*T* et *x<sub>1</sub>*) correspond au choix de calcul de point de bulle (*P* et *y<sub>1</sub>*). La figure 4.1 résume ce choix d'entrées et de sorties.

Afin d'avoir les ensembles de données d'apprentissage, de test et de validation bien distribuées sur l'espace de données, les 168 points de données mentionnés dans le tableau 4.1 avec les données du tableau 4.2 ont été triées dans un ordre croissant de la température et la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase liquide. Ensuite deux points sont utilisés pour construire la base d'apprentissage et le troisième pour la base de validation. Ainsi les (2/3 :112 points) sont utilisés pour l'apprentissage et le (1/3 :56 points) pour la validation. Lorsque l'apprentissage atténué est utilisé, les 112 points sont divisés de la même manière en (2/3 :75 points) pour l'apprentissage et (1/3 :37 points) pour le test.

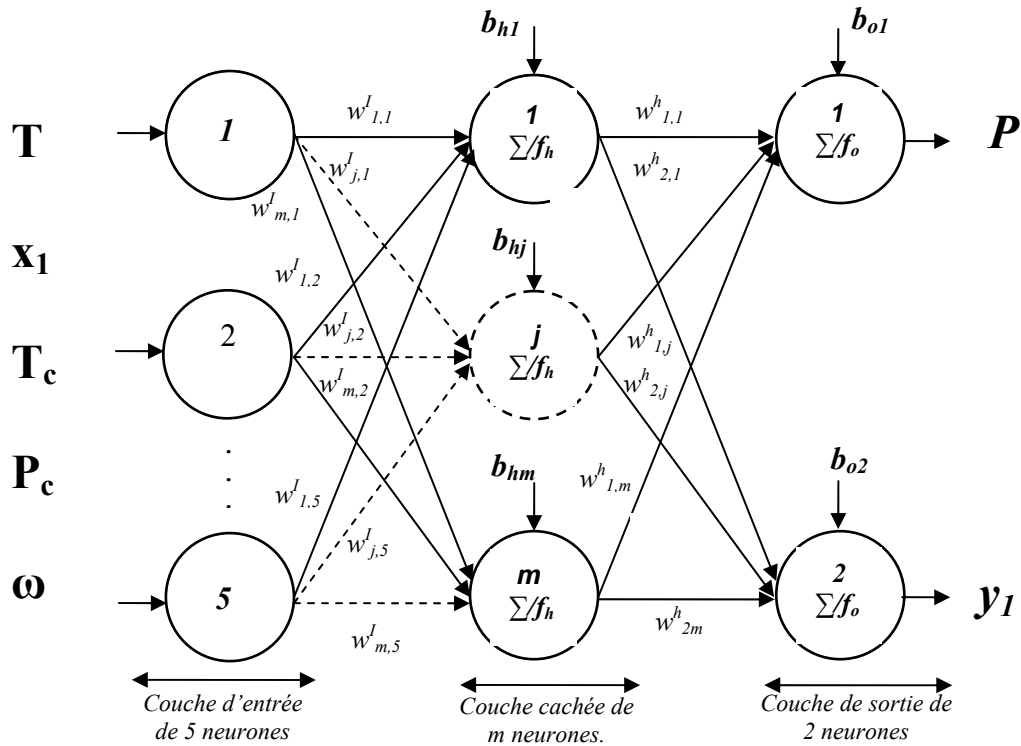


Figure 4.1: Perceptron multicouche pour la modélisation de la pression de bulle et la composition de la phase vapeur de l'équilibre liquide vapeur d'un système de mélanges binaires.

#### 4.2.1.3. Choix des paramètres du RNA

Le réseau de neurones de type feedforward (FFNN) et le type de RN par défaut du programme de langage de calcul scientifique MATLAB<sup>®</sup>. La version 6.1.0.450 de ce programme a été utilisée tout au long de ce travail. Une couche cachée et la fonction *newff*, qui correspond au RN de type FFNN, sont choisies initialement avec l'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt (la fonction *trainlm* de MATLAB<sup>®</sup>) avec l'option d'apprentissage atténué pour éviter le surapprentissage. La procédure commence par la fonction de transfert sigmoïde logarithmique (fonction *logsig* de MATLAB<sup>®</sup>) ensuite la fonction sigmoïde tangente hyperbolique (fonction *tansig* de MATLAB<sup>®</sup>) pour les couches cachées et la fonction linéaire (fonction *purelin* de MATLAB<sup>®</sup>) pour la couche de sortie. Une fois les limites inférieure et supérieure du nombre de neurones dans une couche cachée sont fixées le nombre de neurones est modifié en ajoutant chaque fois un neurone. Les résultats des différentes exécutions du programme élaboré montrent, pour ce système, que l'algorithme d'apprentissage de rétropropagation qui utilise la régularisation Bayésienne avec l'optimisation de Levenberg-Marquardt (fonction *trainbr* de MATLAB<sup>®</sup>) donne des résultats meilleurs que ceux qui utilisent l'apprentissage atténué. La structure du RNA optimisé pour les systèmes CO<sub>2</sub>(1)-esters (2) est résumée dans le tableau 4.4. Les matrices des poids et biais, du RNA optimisé, sont donnés dans le tableau 4.5. Dans ce tableau  $w_{jk}^l$  représente le poids synaptique de la connexion du neurone  $k$  de la couche d'entrée au neurone  $j$  de la couche cachée,

$w_{lj}^h$  représente le poids synaptique de la connexion du neurone  $j$  de la couche cachée au neurone  $l$  de la couche de sortie,  $b_{hk}$  et  $b_{ok}$  représentent les biais du neurone  $k$  de la couche cachée et la couche de sortie respectivement.

Tableau 4.4: Structure du RNA optimisé pour les systèmes  $CO_2$  (1)-esters (2)

Type du réseau	Algorithme d'apprentissage	Couche Entrée	Couche Cachée		Couche Sortie	
		Nb. de neurones	Nb. de neurones	Fonction d'activation	Nb. de neurones	Fonction d'activation
FFNN-BP (Fonction <i>newff</i> de MATLAB®)	BRBP utilisant l'optimisation de Levenberg-Marquardt. (Fonction <i>trainbr</i> de MATLAB®)	5	20	Sigmoïde Logarithmique (Fonction <i>logsig</i> de MATLAB®)	2	Linéaire (Fonction <i>purelin</i> de MATLAB®)

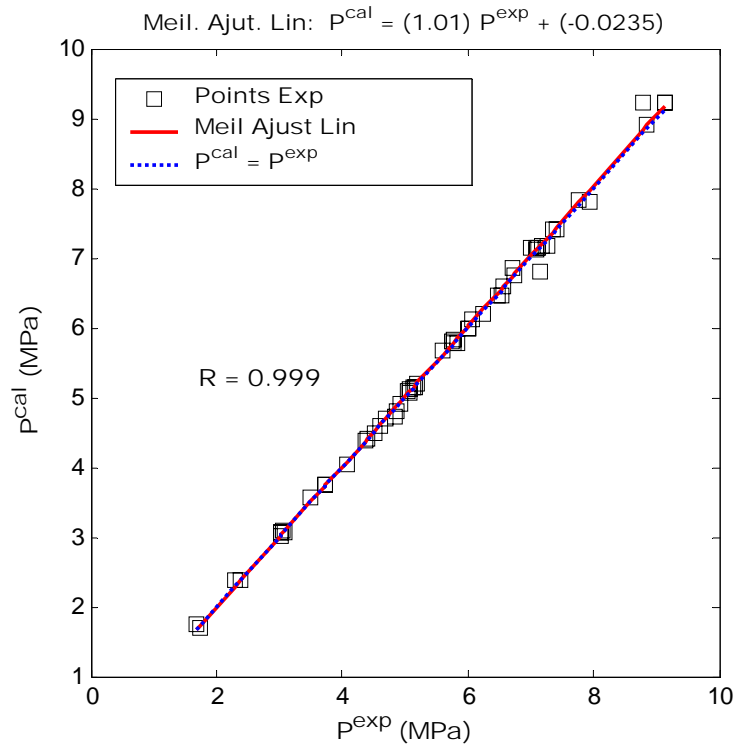
  

The diagram illustrates the architecture of the neural network. It consists of three layers: an input layer with 5 nodes, a hidden layer with 20 nodes, and an output layer with 2 nodes. The input layer is connected to the hidden layer via weights  $w_{1,1}$  and bias  $b_{1}$ . The hidden layer is connected to the output layer via weights  $w_{2,1}$  and bias  $b_{2}$ . The hidden layer nodes are represented by a vertical bar with a sigmoidal activation function curve. The output layer nodes are represented by a vertical bar with a linear activation function curve.

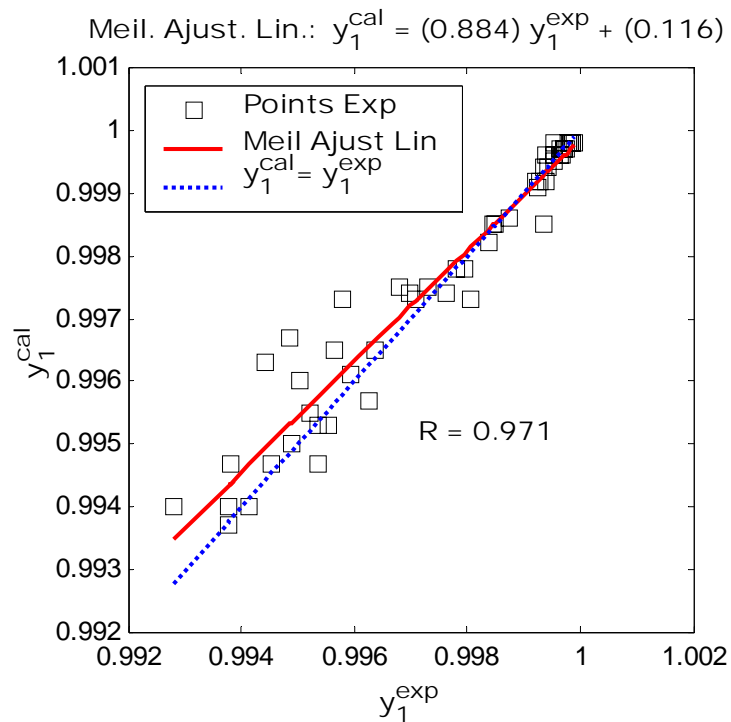
#### 4.2.1.4. Validation

Pour évaluer la capacité prédictive de model neuronal, celui-ci doit être testé pour des données qui ont été exclues de la base d'apprentissage. Par conséquent le vecteur de régression linéaire des sorties calculées par le RNA optimisé et les sorties cibles (expérimentales) avec le tracé de cette régression ont été utilisés comme critère d'évaluation de la capacité prédictive du RNQ optimisé. Ceux-ci sont obtenus facilement à l'aide de la fonction *postreg* de MATLAB®. La figure 4.2 montre la courbe de régression linéaire de la pression calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour la phase de validation avec un vecteur de régression approchant l'idéal  $[\alpha$  (pente),  $\beta$  (ordonnée à l'origine),  $R$  (coefficient de corrélation)] = [1.01, -0.0235, 0.999]. La figure 4.3 montre le même calcul pour la deuxième sortie avec un vecteur de régression linéaire égal à [0.884, -0.116, 0.971]. Les figure 4.4 et 4.5 visualisent les mêmes calculs des deux sorties mais pour toute la base de données et des vecteurs de régressions linéaires bien évidemment meilleurs. Pour évaluer la performance du modèle neuronal pour chaque mélange binaire, les vecteurs de régression linéaire ont été calculés pour chaque binaire et rassemblés dans le tableau 4.6. Ce tableau montre que les paramètres de régression les moins favorables sont ceux obtenus pour la prédiction de la composition de la phase vapeur du binaire  $CO_2$  (1)-octanoate d'éthyle (2).





**Figure 4.2:** Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour la phase de validation pour le système CO<sub>2</sub>-esters.



**Figure 4.3 :** Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur calculée par le RNA optimisé avec la fraction molaire expérimentale pour la phase de validation pour le système CO<sub>2</sub>-esters.

**Tableau 4.5:** Poids et biais du RNA optimale pour les systèmes CO<sub>2</sub> (1)-esters (2)

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée					Connexions Couche cachée-Couche de sortie			
Poids					Biais	Poids		Biais
$w_{j1}^I$	$w_{j2}^I$	$w_{j3}^I$	$w_{j4}^I$	$w_{j5}^I$	$b_{hj}$	$w_{1j}^h$	$w_{2j}^h$	$b_{ok}$
0.5018	1.8396	-0.2878	0.7773	-0.5557	-4.0379	-3.0596	-2.2766	1.0427 -0.9527
1.2944	-2.4035	-0.4145	-2.7469	2.4579	0.5453	5.0129	-0.2689	
2.7849	0.2721	-0.5708	-0.6904	1.04	0.2338	-3.3433	0.0914	
3.7254	0.765	1.6882	1.4707	-0.1082	1.3218	2.8282	-0.0482	
-0.2008	0.6928	-2.7705	1.6505	4.4493	-0.2483	-0.0787	3.4188	
-1.3349	-1.5401	0.3496	-1.7726	-1.3159	0.1811	0.2522	-0.9687	
-1.6961	2.3225	-1.5449	-0.179	4.7975	-0.697	-6.1496	-0.0411	
-1.4897	2.4103	3.3415	-0.6834	-1.2443	-0.2042	4.1022	-0.0367	
1.8366	6.5943	-0.5975	-0.4448	3.6849	-2.0103	-4.0838	-0.321	
-0.1519	0.6817	2.59	-1.0644	0.8603	3.0209	1.9837	-0.7544	
2.2935	-2.9871	-3.3568	-1.0277	-3.8443	2.5532	-1.982	-0.0169	
-1.9632	-6.9732	-5.1545	-1.32	0.3744	1.9491	-3.828	-0.2611	
1.2156	1.9491	-0.0813	1.484	0.7212	-3.4609	-2.1424	2.2304	
-0.0732	2.6572	-2.2517	0.9033	0.796	-1.9423	5.6451	-0.3315	
0.8129	-0.6547	1.1751	1.8836	-0.0552	-1.4889	-1.3644	-1.217	
-2.7793	3.2036	-4.6268	0.0892	-2.2334	-1.4956	3.2525	-0.2122	
1.8867	-1.3888	1.1105	-0.8511	-0.1643	-3.1546	1.4405	-0.0771	
0.6958	0.4805	-1.2333	-3.0723	-1.67	0.6673	-0.9142	2.0869	
0.6806	-2.6749	-0.6764	0.3451	-0.4292	1.8682	-0.9104	0.0746	
-0.521	3.0896	2.7228	2.1312	-3.1468	-2.9222	-3.7429	0.0124	

**Tableau 4.6 :** Vecteur de régression linéaire [ $\alpha$  (pente),  $\beta$  (ordonnée à l'origine), R (coefficient de corrélation)], par binaire, des deux sorties du RNA pour toute la base de données du système CO<sub>2</sub>-esters.

		CO <sub>2</sub> (1) - décanoate d'éthyle(2)	CO <sub>2</sub> (1) - hexanoate d'éthyle(2)	CO <sub>2</sub> (1) - octanoate d'éthyle (2)	CO <sub>2</sub> (1) - diéthyl carbonate(2)	CO <sub>2</sub> (1) - éthyl butyrate(2)	CO <sub>2</sub> (1) - isopropyl acetate(2)	Les six binaires
N		30	30	31	28	23	26	168
$\alpha$	P	1.0057	1.0103	1.0008	1.0012	0.9996	1.0002	1.0025
	$y_1$	0.8756	0.7403	1.4475	0.9571	0.8727	0.9904	0.9575
$\beta$	P	-0.0231	-0.0346	0.0066	-0.0048	-0.0170	0.0068	-0.0088
	$y_1$	0.1244	0.2594	-0.4474	0.0429	0.1269	0.0097	0.0425
R	P	0.9999	0.9993	0.9998	0.9985	0.9979	0.9993	0.9995
	$y_1$	0.8914	0.9584	0.7303	0.9801	0.9506	0.9383	0.9886

#### 4.2.1.5. Analyse et comparaison

L'analyse des résultats de prédiction de la pression de bulle et la composition de la phase vapeur par le RNA optimisé est réalisée à travers le calcul des déviations communément utilisées suivantes :

Erreur Relative Absolue Moyenne:

$$ERAMP(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P^{\text{exp}} - P^{\text{cal}}}{P^{\text{exp}}} \right|_i \quad (4.2)$$

$$AARD_{y_1}(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{cal}}}{y_1^{\text{exp}}} \right|_i \quad (4.3)$$

Erreur Absolue Moyenne:

$$EAMP(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}| \quad (4.4)$$

$$EAMY_1(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{cal}}| \quad (4.5)$$

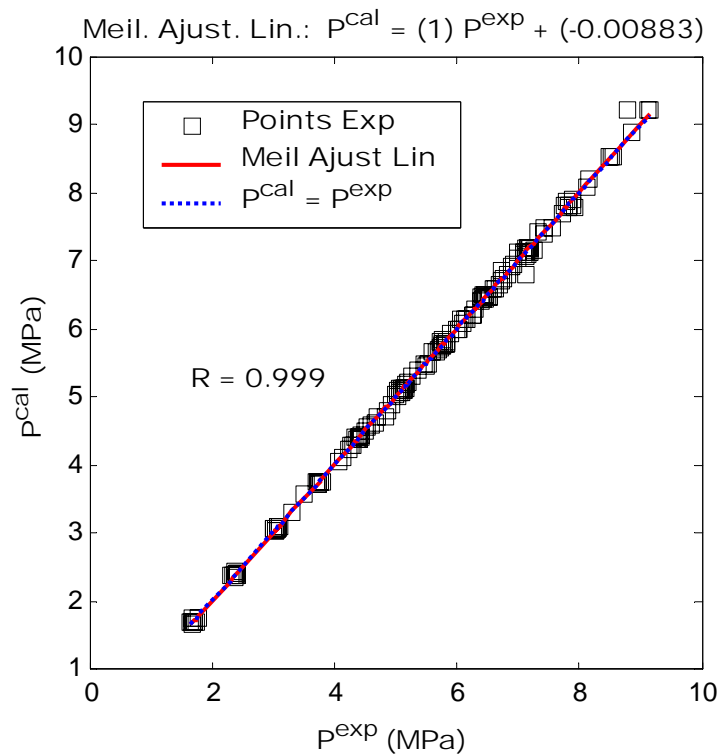
Racine carrée de l'Erreur Quadratique Moyenne:

$$REQMP = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}})^2} \quad (4.6)$$

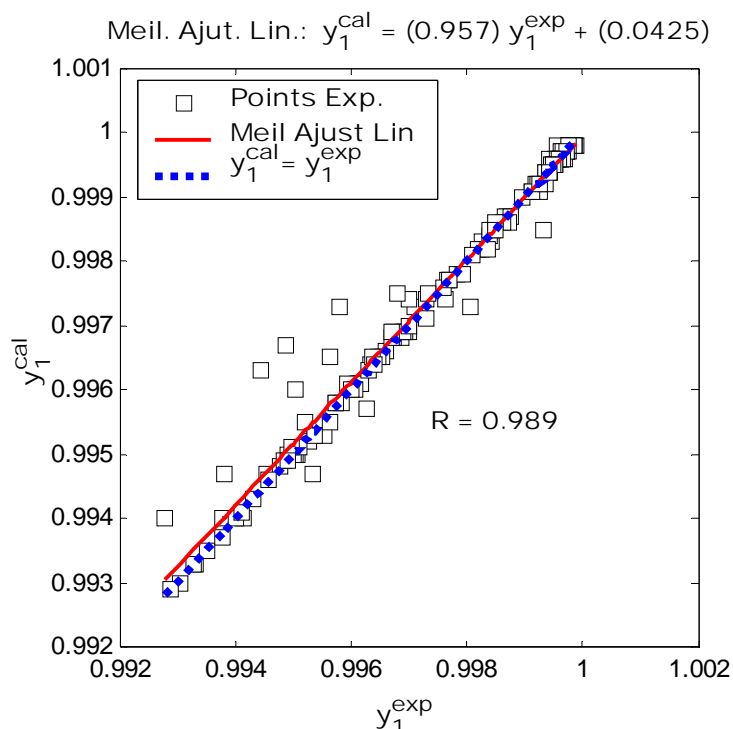
$$REQMY_1 = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{cal}})^2} \quad (4.7)$$

Racine carrée de l'Erreur Relative Quadratique Moyenne:

$$RERQMP(\%) = 100 \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right)^2} \quad (4.8)$$



**Figure 4.4:** Courbe de régression linéaire de la pression calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système CO<sub>2</sub>-esters.



**Figure 4.5 :** Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur calculée par le RNA optimisé avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système CO<sub>2</sub>-esters.

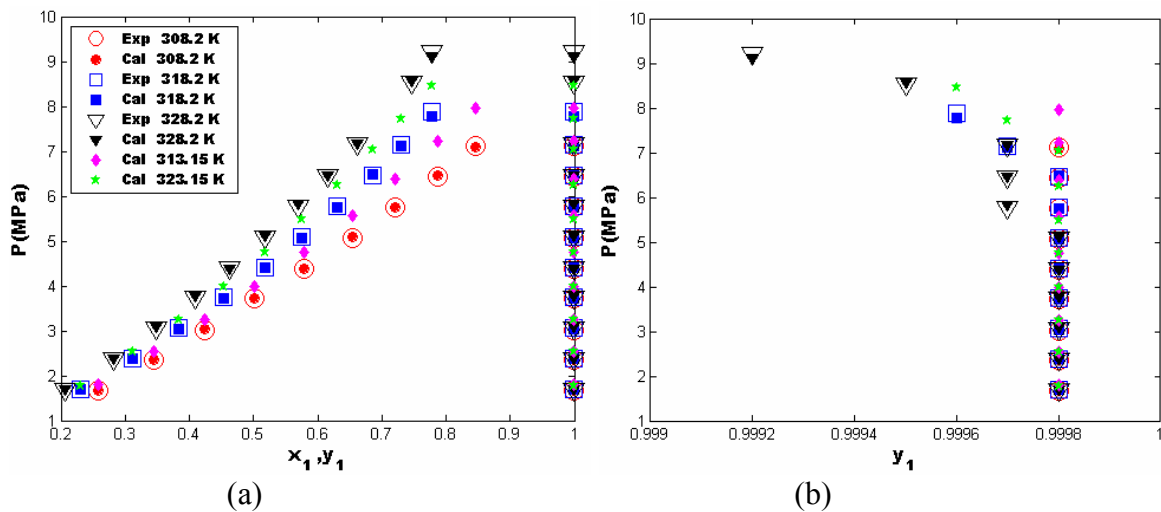
Le tableau 4.7 résume le calcul de ces erreurs pour les deux sorties du RNA optimisé, globalement et par binaire, pour toute la base de données du système CO<sub>2</sub>-esters. Le maximum de l'erreur relative absolue moyenne (MaxERAM) est égal à 4.95% et 0.19% pour  $P$  et  $y_1$  respectivement. Le maximum de l'erreur absolue (MaxEA) est égal à 0.42 MPa et 0.0019 pour  $P$  et  $y_1$  respectivement.

Les figures 4.6 à 4.11 montrent les diagrammes de phases  $P$ - $x$ - $y$  pour les six binaires CO<sub>2</sub> (1)-ester(2). Elles visualisent une comparaison entre les données expérimentales et les résultats de prédictions du RNA optimisé pour les trois isothermes expérimentales, ainsi que les résultats de prédiction de deux isothermes à l'intérieur de la gamme des données expérimentales afin de montrer les capacités d'interpolation du modèle neuronal. Pour les trois isothermes expérimentales (indiquées par des cercles, des carrés et des triangles), les figures montrent un excellent accord entre les données expérimentales de littérature (indiquées par des marqueurs vides) et les résultats de prédictions du modèle neuronal (indiquées par des marqueurs pleins).

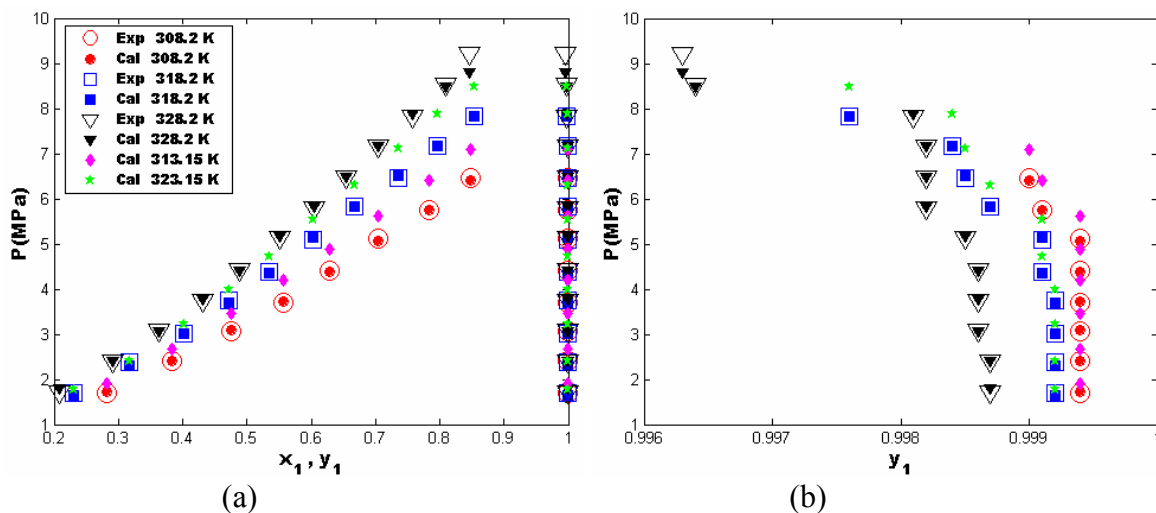
Pour les deux isothermes prédites (313.15 et 323.15 indiquées respectivement par des losanges et des étoiles) les courbes de bulle et de rosée suivent exactement l'allure des courbes expérimentales des isothermes adjacentes, ce qui suggère de bonnes capacités prédictives du modèle neuronal pour les températures situées dans l'intervalle de température à partir duquel le modèle neuronal a été conçu.

**Tableau 4.7:** Analyses statistiques des erreurs des deux sorties du RNA optimisé pour toute la base de données du système CO<sub>2</sub>-esters.

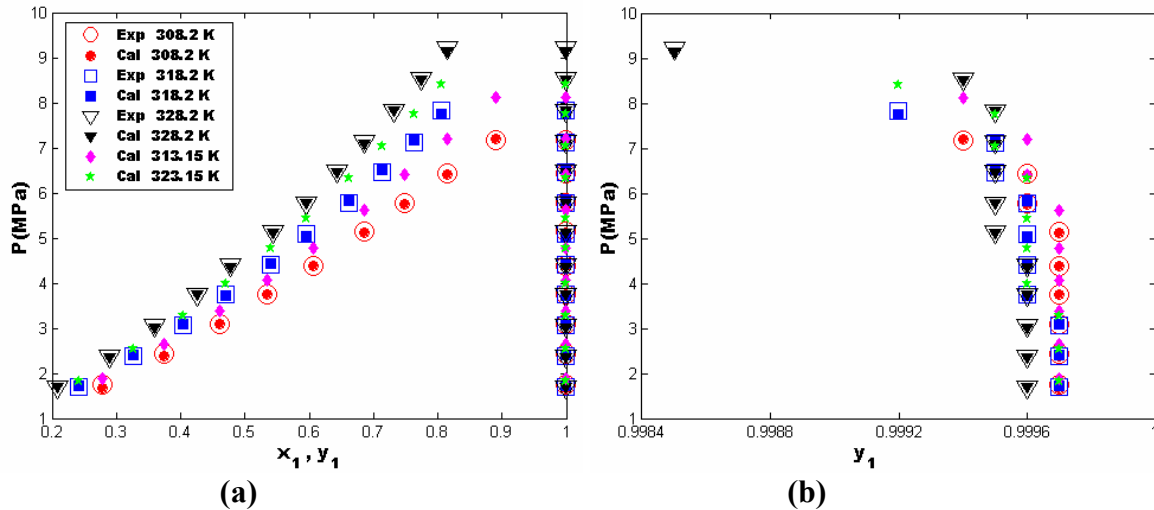
	CO <sub>2</sub> (1) - décanoate d'éthyle(2)	CO <sub>2</sub> (1) - hexanoate d'éthyle(2)	CO <sub>2</sub> (1) - octanoate d'éthyle (2)	CO <sub>2</sub> (1) - carbonate diéthyle (2)	CO <sub>2</sub> (1) - butanoate d'éthyle(2)	CO <sub>2</sub> (1) - isopropyl acetate(2)	Les six binaires
N	30	30	31	28	23	26	168
ERAMP(%)	0.4518	0.9653	0.7736	0.7412	0.6439	0.7551	0.7243
ERAMy <sub>1</sub> (%)	0.0034	0.0101	0.0066	0.0144	0.0263	0.0203	0.0128
MaxERAM	0.0129	0.0456	0.0388	0.0255	0.0495	0.0185	0.0495
MaxERAMy <sub>1</sub>	0.0003	0.0019	0.0008	0.0010	0.0012	0.0018	0.0019
EAMP(%) (MPa)	2.2157	4.4016	3.1031	4.6785	4.0751	3.8961	3.6949
EAMy <sub>1</sub> (%)	0.0034	0.0100	0.0066	0.0144	0.0262	0.0202	0.0127
MaxEA (MPa)	0.1020	0.4208	0.0772	0.1384	0.3363	0.1318	0.4208
MaxEAY <sub>1</sub>	0.0003	0.0019	0.0008	0.0010	0.0012	0.0018	0.0019
REQMP	0.0320	0.0854	0.0394	0.0587	0.0773	0.0496	0.0595
REQMy <sub>1</sub>	0.0001	0.0003	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0003



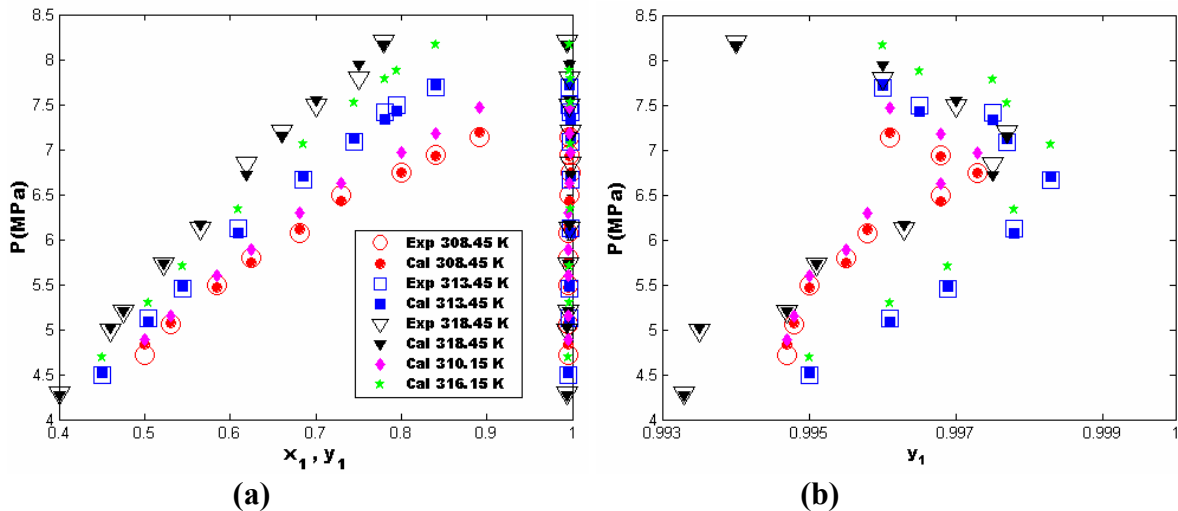
**Figure 4.6 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire CO<sub>2</sub>(1)-décanoate d'éthyle(2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).



**Figure 4.7 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire CO<sub>2</sub> (1)-hexanoate d'éthyle (2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).

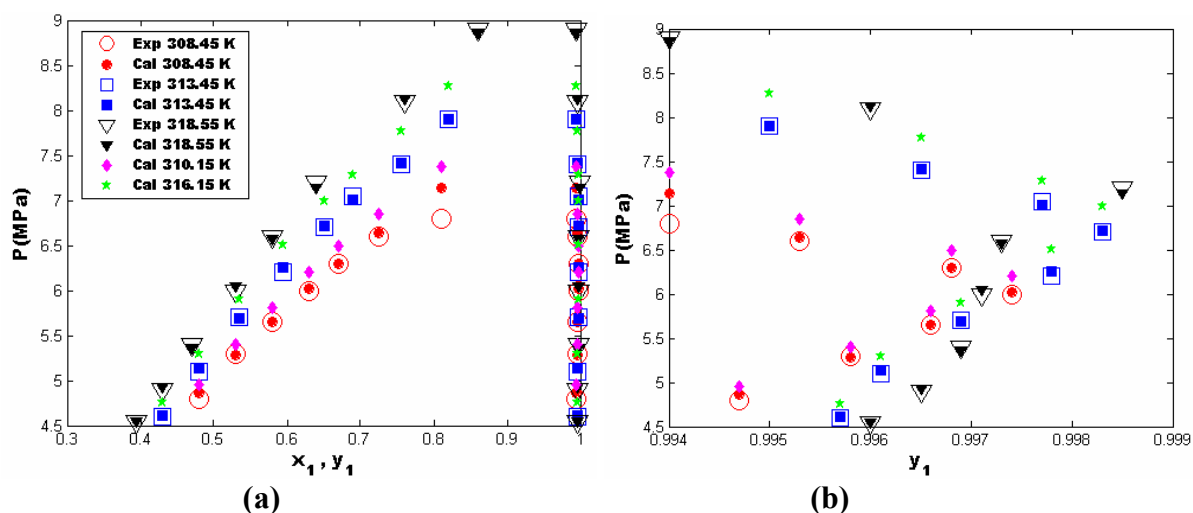


**Figure 4.8 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $CO_2$  (1)-octanoate d'éthyle (2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).

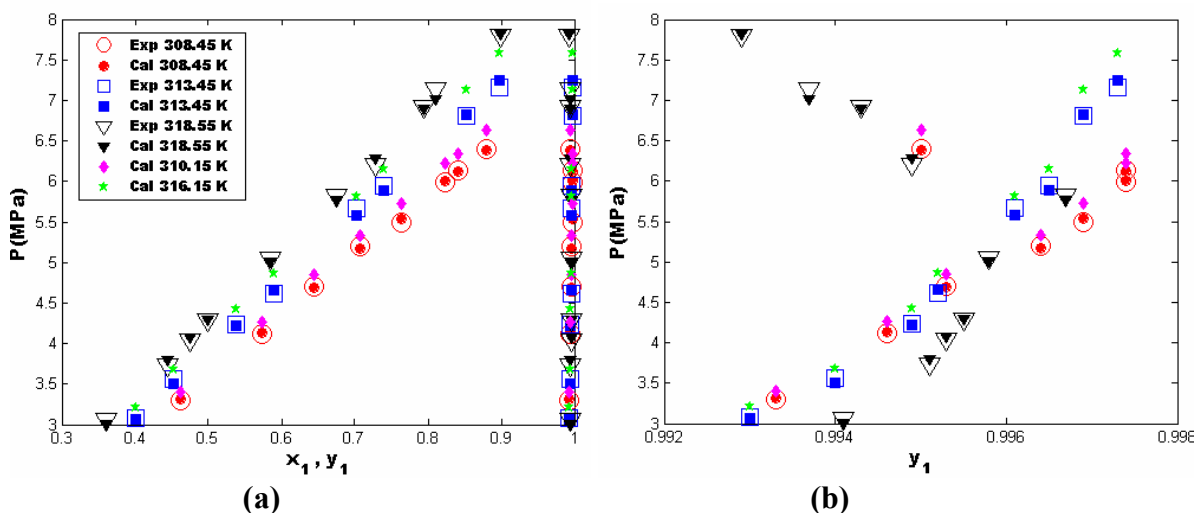


**Figure 4.9 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $CO_2$  (1)-carbonate de diéthyle (2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA).

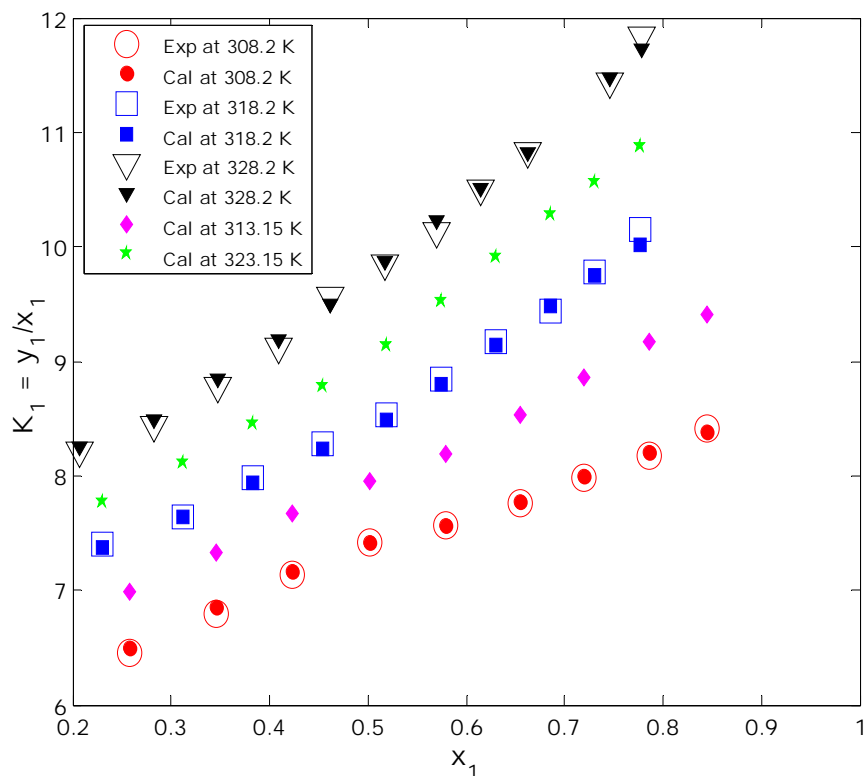
Dans le but de visualiser davantage la performance corrélatrice et la capacité prédictive du modèle neuronal les courbes de la constante d'équilibre de  $CO_2$  ( $K_1 = y_1/x_1$ ) en fonction de la fraction molaire de  $CO_2$  dans la phase liquide ( $x_1$ ) ont été tracées par binaires pour les isothermes de comparaison avec les données expérimentales et les deux isothermes prédites mentionnées plus haut (figures 4.12 à 4.17).



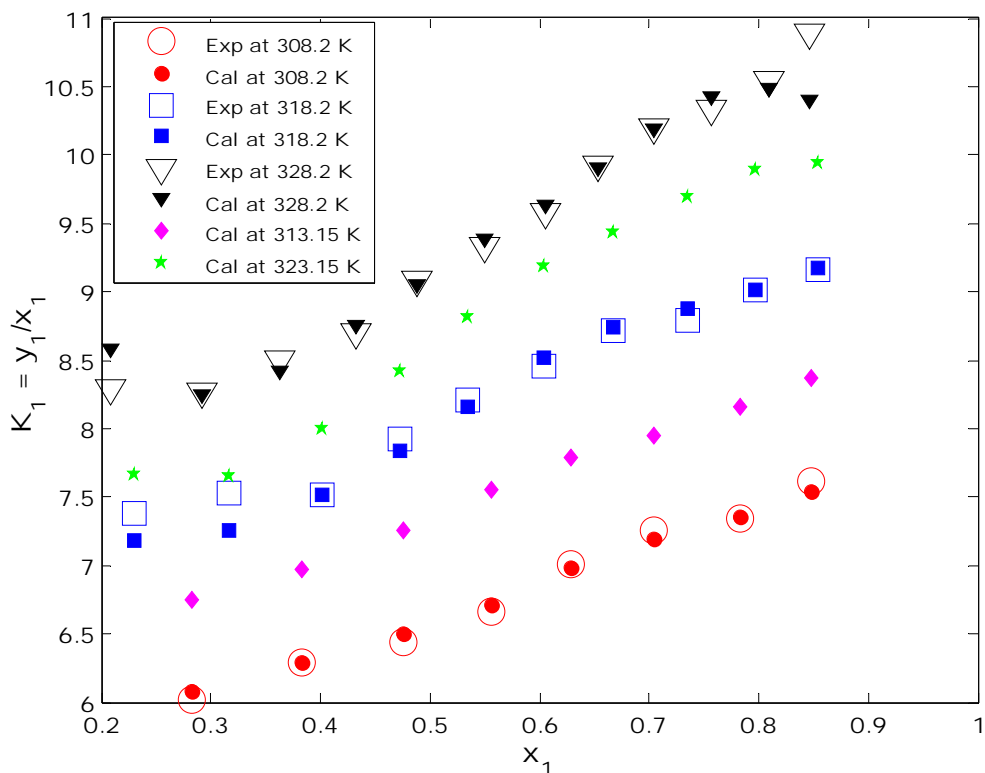
**Figure 4.10 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire CO<sub>2</sub> (1)- butanoate d'éthyle (2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA).



**Figure 4.11 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire CO<sub>2</sub> (1)- acétate d'isopropyle (2) à différentes températures. (a): Courbes P-x-y; (b) un zoom sur courbe de rosée (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA).

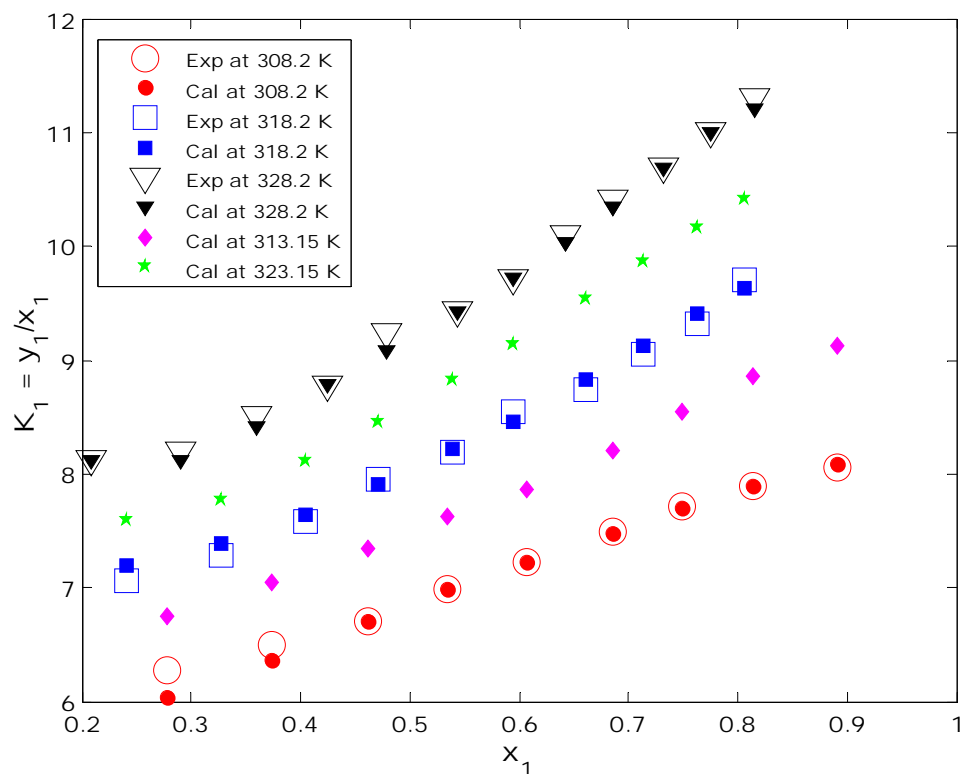


**Figure 4.12:** La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase liquide du binaire CO<sub>2</sub>(1)-décanoate d'éthyle(2) à différentes températures (Exp: ((Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).

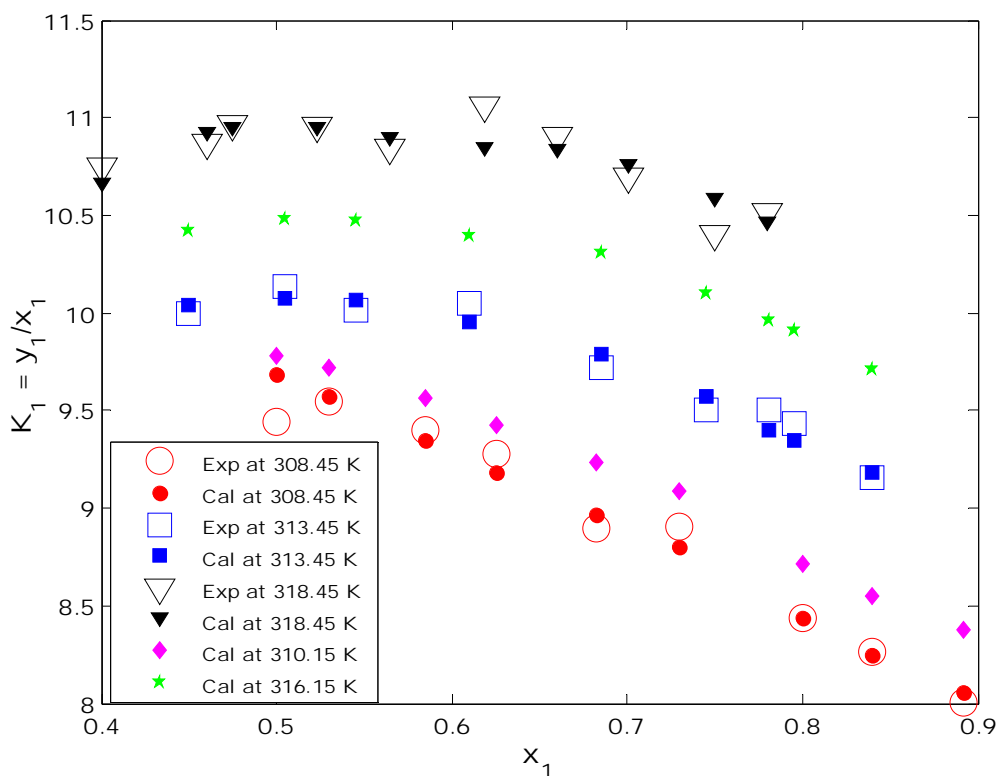


**Figure 4.13:** La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase liquide du binaire CO<sub>2</sub>(1)-hexanoate d'éthyle(2) à différentes températures (Exp: ((Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).

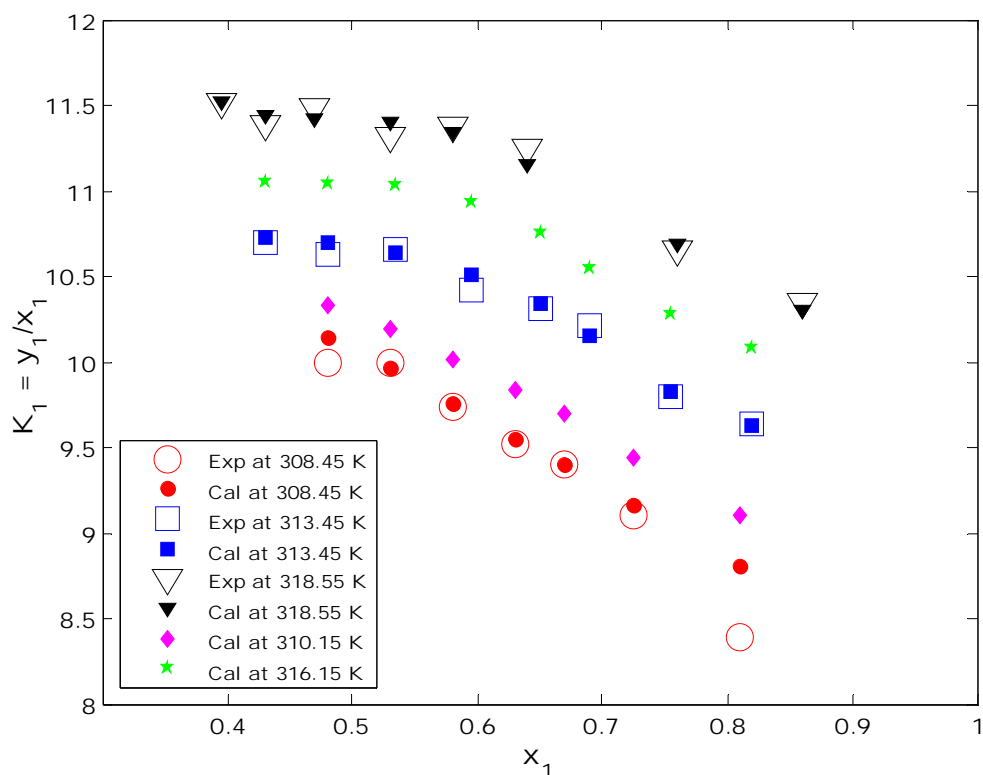




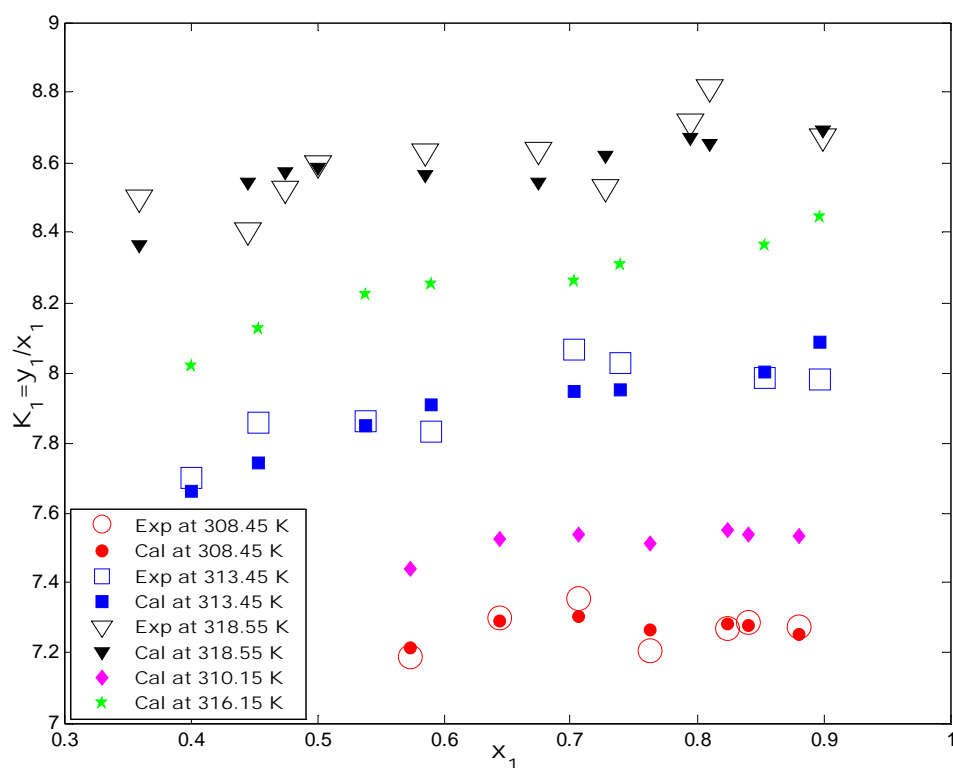
**Figure 4.14:** La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  dans la phase liquide du binaire  $\text{CO}_2(1)$ -octanoate d'éthyle(2) à différentes températures (Exp: (Hwu et al., 2004), Cal: Ce travail, RNA).



**Figure 4.15:** La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  dans la phase liquide du binaire  $\text{CO}_2(1)$ -carbonate de diéthyle (2) à différentes températures (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA).



**Figure 4.16:** La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase liquide du binaire CO<sub>2</sub>(1)- butanoate d'éthyle (2) à différentes températures (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA).



**Figure 4.17:** La constante d'ELV en fonction de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase liquide du binaire CO<sub>2</sub>(1)- acétate d'isopropyle(2) à différentes températures (Exp: (Cheng et Chen, 2005), Cal: Ce travail, RNA).

Afin d'établir le modèle neuronal optimisé en tant qu'alternative plausible aux EdE cubiques modèle pour la prédiction des ELV du système CO<sub>2</sub>-esters étudié, les résultats obtenus par le modèle de RNA optimisé ont été comparés avec les résultats de prédictions pour chaque binaire par l'EdE de Peng-Robinson et de Soave-Redlick-Kwong, combinées avec les règles de mélange de van der Waals (vdW1 et vdW2), de Panagiotopoulos-Reid (PPR), et la règle de mélange basée sur l'énergie libre d'excès de Gibbs de Huron-Vidal utilisant les modèles NRTL (HV\_NRTL) et UNIQUAC (HV\_UNIQUAC) pour l'énergie libre d'excès de Gibbs. Les résultats de la comparaison, en terme d'ERAM (%) et d'EAM (%), sont rassemblés dans le tableau 4.8. Le tableau indique que les déviations des prédictions obtenues par le modèle neuronal sont nettement plus faibles pour l'ensemble des binaires considéré.

**Tableau 4.8:** Comparaison entre les résultats de la littérature (Hwu et al., 2004); (Cheng et Chen, 2005) prédits par des EdE combinées avec différentes règles de mélanges et les résultats du présent travail prédits par le RNA optimisé

	CO <sub>2</sub> (1)+éthyle caproate(2)		CO <sub>2</sub> (1)+éthyle caprylate (2)		CO <sub>2</sub> (1)+diéthyle carbonate(2)		CO <sub>2</sub> (1)+éthyle butyrate(2)		CO <sub>2</sub> (1)+isopropyl acétate(2)			
	ERAMP (%)	ERAMP <sub>1</sub> (%)	ERAMP (%)	ERAMP <sub>1</sub> (%)	ERAMP (%)	ERAMP <sub>1</sub> (%)	ERAMP (%)	ERAMP <sub>1</sub> (%)	ERAMP (%)	ERAMP <sub>1</sub> (%)		
EdE PR avec vdW1	1.85	0.02	1.79	0.03	1.99	0.02	0.91	0.17	0.65	0.75	1.15	0.41
EdE PR avec vdW2	0.80	0.02	1.51	0.03	9.91	0.02	0.79	0.17	0.65	0.75	1.07	0.43
EdE PR avec PPR	0.80	0.02	1.53	0.03	0.93	0.02	0.79	0.18	0.65	0.75	1.07	0.34
EdE SRK avec vdW1	1.82	0.02	1.77	0.04	1.93	0.02	0.84	0.17	0.68	0.73	1.25	0.34
EdE SRK avec vdW2	0.77	0.02	1.53	0.04	0.84	0.02	0.78	0.17	0.66	0.73	1.13	0.37
EdE SRK avec PPR	0.78	0.02	1.55	0.04	0.87	0.02	0.78	0.17	0.66	0.73	1.14	0.36
EdE PR avec HV_NRTL	4.50	0.02	2.23	0.03	3.56	0.02	/	/	/	/	/	/
EdE SRK avec HV_NRTL	3.92	0.02	2.08	0.04	2.97	0.02	/	/	/	/	/	/
EdE PR avec HV_UNIQUAC	1.05	0.02	1.75	0.03	1.77	0.02	0.837	0.175	0.751	0.749	1.010	0.423
EdE SRK avec HV_UNIQUAC	0.98	0.02	1.76	0.04	1.10	0.02	0.820	0.171	0.702	0.728	1.068	0.358
RNA (ce travail)	<u>0.45</u>	<u>0.0034</u>	<u>0.97</u>	<u>0.01</u>	<u>0.77</u>	<u>0.007</u>	<u>0.74</u>	<u>0.014</u>	<u>0.64</u>	<u>0.026</u>	<u>0.76</u>	<u>0.02</u>

## 4.2.2. Modélisation d'un système N<sub>2</sub>-n-alcane

### 4.2.2.1. Recueil et sélection des données expérimentales

Les données de mesures expérimentales utilisées pour la modélisation neuronale de l'ELV sont des données récemment publiées ayant un intérêt pour les méthodes de récupération assistée du gaz et du pétrole. Pour les trois mélanges binaires de N<sub>2</sub>(1)-n-alcane(2) considérés, la source et le domaine des données utilisées pour la modélisation neuronale sont indiqués dans le tableau 4.9. Pour la modélisation par les EdE cubique de PR et l'EdE de PC-SAFT, réalisée dans ce travail, on a besoin des paramètres des corps purs requis par ces deux EdE (température critique  $T_c$ , pression critique  $P_c$ , et facteur acentrique  $\omega$  pour l'EdE cubique de PR, le nombre de segment par chaîne  $m$ , le diamètre du segment  $\sigma$ , et le terme énergétique ( $\varepsilon/k$ ) pour l'EdE de PC-SAFT). Ces données sont rassemblées dans le tableau 4.10.

**Tableau 4.9:** Source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA du système N<sub>2</sub>-n-alcane.

Système	T (K)	P (MPa)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	N	Référence
N <sub>2</sub> -n-Pentane	344.3	0.29-35.74	0.0-0.6341	0.0-0.9364	13	Silva-Oliver et al. (2006)
	377.9	0.66-26.61	0.0-0.5855	0.0-0.8688	15	
	398.3	1.00-21.23	0.0-0.5030	0.0-0.7956	17	
	422.7	1.58-15.23	0.0-0.4034	0.0-0.6632	16	
	447.9	2.40-9.20	0.0-0.2579	0.0-0.4183	15	
N <sub>2</sub> -n-Heptane	313.6	0.01-50.11	0.0-0.4311	0.0-0.9949	13	Garcia-Sánchez et al. (2007)
	353.4	0.06-50.16	0.0-0.5177	0.0-0.9861	12	
	376.5	0.12-50.18	0.0-0.6067	0.0-0.9741	12	
	400.4	0.22-46.40	0.0-0.7033	0.0-0.9551	15	
	413.1	0.30-41.54	0.0-0.6917	0.0-0.9431	15	
	433.0	0.46-34.98	0.0-0.6960	0.0-0.9139	19	
	452.9	0.68-28.67	0.0-0.6305	0.0-0.8716	13	
	472.6	0.97-22.67	0.0-0.5595	0.0-0.8810	12	
	497.3	1.46-15.47	0.0-0.4541	0.0-0.6782	15	
523.7	2.17-8.07	0.0-0.2710	0.0-0.3988	20		
N <sub>2</sub> -n-Nonane	344.3	0.007-49.58	0.0-0.4189	0.0-0.9944	17	Silva-Oliver et al. (2007)
	423.5	0.10-49.75	0.0-0.5741	0.0-0.9775	15	
	473.4	0.32-41.51	0.0-0.6688	0.0-0.9408	14	
	508.1	0.61-29.79	0.0-0.6203	0.0-0.8835	14	
	543.4	1.10-18.32	0.0-0.4879	0.0-0.7601	15	
Les trois binaires	313.6-543.4	0.007-50.18	0.0-0.7033	0.0-0.9949	297	---

**Tableau 4.10 :** Propriétés des corps purs pour le système N<sub>2</sub>-n-alcane

	$P_c$ (MPa) <sup>a</sup>	$T_c$ (K) <sup>a</sup>	$\omega$ (-) <sup>a</sup>	$m$ (-) <sup>b</sup>	$\sigma$ (Å) <sup>b</sup>	$\varepsilon/k$ (K) <sup>b</sup>
n-Pentane	3.369	469.70	0.251	2.6896	3.7729	231.20
n-Heptane	2.736	540.30	0.349	3.4831	3.8049	238.40
n-Nonane	2.288	594.60	0.445	4.2079	3.8448	244.51
Azote (N <sub>2</sub> )	3.390	126.20	0.039	1.2053	3.3130	90.96

<sup>a</sup>Ambrose (1980)

<sup>b</sup>Gross et Sadowski (2001)

#### 4.2.2.2. Normalisation des données

Toutes les données d'entrée et de sortie ont été normalisées dans le but d'avoir les données comprises entre -1 et +1 en utilisant l'équation de normalisation suivante:

$$Valeur\ normalisée = \frac{2(Valeur\ réelle - Minimum)}{Maximum - Minimum} - 1 \quad (4.9)$$

La fonction *premnmx* de MATLAB<sup>®</sup> réalise la normalisation selon l'équation 4.9, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction *postmnmx*. Le tableau 4.11 donne le minimum et le maximum utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des entrées et des sorties du RNA.

**Tableau 4.11:** Minimums et Maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données.

	<i>T</i> (K)	<i>x<sub>l</sub></i> (-)	<i>T<sub>c</sub></i> (K)	<i>P<sub>c</sub></i> (MPa)	<i>ω</i> (-)	<i>y<sub>l</sub></i> (-)	<i>P</i> (MPa)
Minimum	313.6	0.0000	469.7	2.288	0.251	0.0000	0.007
Maximum	543.40	0.7033	594.6	3.369	0.445	0.9949	50.18

Parmi les sept variables sélectionnées, cinq (propriétés critiques et facteur acentrique de l'alcane, la température et la fraction molaire de N<sub>2</sub> dans la phase liquide) sont choisies comme entrées, la pression et la fraction molaire de N<sub>2</sub> dans la phase vapeur sont choisies comme sorties. Comme pour le système précédent ce choix des entrées et des sorties représente le calcul de pression de bulle et peut être schématisé par la figure 4.1.

#### 4.2.2.3. Choix des paramètres du RNA

La même procédure est utilisée pour la détermination des paramètres du RNA optimale. Cependant, le RNA optimisé comporte deux couches cachées. Le tableau 4.12 rassemble les détails du modèle neuronal optimisé pour le système N<sub>2</sub>-n-alcane. Tandis que le tableau 4.13 montre les matrices des poids synaptiques et les vecteurs de biais des couches cachées et de la couche de sortie. Les matrices  $w^I$ ,  $w^{h1}$  et  $w^{h2}$  sont de dimensions (20x5), (10x20) et (2x10) respectivement.

#### 4.2.2.4. Validation

Les données exclues de la phase d'apprentissage (99 points) ont été utilisées pour évaluer la capacité prédictive du RN. Les figures 4.18 et 4.19 montrent les courbes de régression linéaire des deux sorties du RN en fonctions des cibles. Les vecteurs de régression linéaire, [1.0001, 0.0065, 0.99994] pour la pression de bulle et [0.994, 0.0048, 0.99913] pour la fraction molaire de N<sub>2</sub> dans la phase vapeur, indiquent une bonne capacité prédictive du modèle neuronal optimisé. Les vecteurs de régression par binaire du tableau 4.14 sont très proches de l'idéal et montrent la capacité prédictive du RNA optimisé par binaire.

**Tableau 4.12:** Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de l'ELV du système N<sub>2</sub>-n-alcanes.

Type du réseau	FFNN-BP (Fonction <i>newff</i> de MATLAB®)	
Couche	Nb. de neurones	Fonction d'activation
Couche Entrée	5	-----
1 <sup>ère</sup> Couche Cachée	20	Sigmoïde Tangente Hyperbolique (Fonction <i>tansig</i> de MATLAB®)
2 <sup>ème</sup> Couche Cachée	10	Sigmoïde Tangente Hyperbolique (Fonction <i>tansig</i> de MATLAB®)
Couche Sortie	2	Linéaire (Fonction <i>purelin</i> de MATLAB®)
Algorithme d'apprentissage	Rétropropagation de Levenberg-Marquardt. (Fonction <i>trainlm</i> de MATLAB®)	

**Tableau 4.13:** Poids et biais du RNA optimale pour les systèmes N<sub>2</sub> (1)-n-alcanes (2)

Connexions					
Couche d'entrée-Couche cachée					
Poids					Biais
$w_{j1}^I$	$w_{j2}^I$	$w_{j3}^I$	$w_{j4}^I$	$w_{j5}^I$	$b_{h1j}$
1,22708	-0,83471	-1,66989	-0,26469	0,83515	-2,49143
-0,54456	-3,43473	-0,95063	-0,20271	-0,52549	-3,96014
-1,32559	-1,74300	-1,39902	1,34773	2,29655	2,18356
0,48465	-0,24151	-2,39770	-0,59380	1,05011	-1,54827
-2,26993	0,33641	0,67022	-1,27113	1,07816	2,54725
-2,17002	-1,70490	0,43186	1,11276	0,63276	1,77104
-0,03022	1,05440	0,51272	-1,33231	-0,99962	0,70437
-0,04262	-1,11163	-1,65347	-1,36865	0,87880	1,19503
0,22765	1,06321	-1,80902	-0,97377	-0,03971	-0,65741
-1,00715	1,17469	-0,32096	1,16506	-0,49607	0,56281
-0,84214	0,71545	0,55292	-1,68545	-1,49517	-0,21180
-1,34754	-1,17563	1,08039	-0,04728	-1,61229	0,26624
-1,81513	1,02706	0,88479	1,22413	-1,77534	-0,47770
1,63741	0,01912	0,76402	1,47606	-0,98608	0,80548
-1,24497	0,21711	-1,20671	-1,19793	1,20574	-2,01949
-1,83230	-1,24681	-0,59803	-1,90939	-0,80410	-0,40513
-0,83453	-1,13382	1,32656	1,55784	-0,32662	-2,22557
-1,15058	1,86570	0,19975	1,36370	0,60781	-2,10165
-0,41329	-1,33534	-1,48568	1,75114	-0,96439	-2,44074
-0,69169	-3,91432	-0,67856	-1,18969	0,89378	-4,37748

Tableau 4.13: (suite)

Connexions 1 <sup>ère</sup> Couche cachée – 2 <sup>ème</sup> Couche cachée									
Poids									
$W_{j1}^{h1}$	$W_{j2}^{h1}$	$W_{j3}^{h1}$	$W_{j4}^{h1}$	$W_{j5}^{h1}$	$W_{j6}^{h1}$	$W_{j7}^{h1}$	$W_{j8}^{h1}$	$W_{j9}^{h1}$	$W_{j10}^{h1}$
0,74291	3,58623	0,94996	-0,25932	0,53859	0,34573	0,00485	-0,25785	0,24165	-1,89176
-0,01030	0,61042	0,53540	0,22015	0,91350	0,25623	0,15236	-0,30161	0,13232	-0,62642
0,11487	-0,21489	-0,13220	0,45599	0,82891	-0,14256	-1,03091	0,45930	0,32320	0,12807
0,21054	0,53137	-0,63086	-0,06522	0,00376	-0,25578	-0,10424	0,74815	-0,59746	-0,07066
-1,24844	0,85227	0,01622	-0,45362	1,07408	-1,65299	0,18845	-0,65489	0,52045	0,87442
-0,32018	0,43063	-0,84662	-1,02293	-1,12516	-0,81552	-0,96495	-0,30894	-0,17984	-0,51047
0,30023	1,13649	0,79408	0,07207	0,03012	1,11928	-0,06384	0,29784	0,05774	-0,43625
0,47012	0,42725	0,63551	0,54914	0,32746	-1,12493	0,03353	-0,64117	-0,41472	0,38735
-1,10315	0,37136	0,81866	-0,63409	-0,08490	1,83342	0,29553	1,14061	-1,23905	0,13390
-0,01218	-1,75172	-1,35518	-0,87268	-1,16441	-0,36942	-0,10736	-0,58691	-0,38566	1,06620

Tableau 4.13: (suite)

Connexions 1 <sup>ère</sup> Couche Cachée – 2 <sup>ème</sup> Couche Cachée									
Poids									
$W_{j11}^{h1}$	$W_{j12}^{h1}$	$W_{j13}^{h1}$	$W_{j14}^{h1}$	$W_{j15}^{h1}$	$W_{j16}^{h1}$	$W_{j17}^{h1}$	$W_{j18}^{h1}$	$W_{j19}^{h1}$	$W_{j20}^{h1}$
0,30127	-0,29274	0,40717	1,43794	-0,15166	0,55978	0,03282	1,08155	0,24093	2,74723
0,02958	-0,27841	-0,05711	0,09648	1,17217	-0,17565	-0,06587	0,69932	-0,84301	0,79579
0,40866	-0,87546	0,01478	0,23767	-0,97006	0,04472	0,88868	-0,06777	-0,45082	0,24801
0,42691	0,14668	-0,14842	-0,14100	0,18626	0,04901	-0,39804	-0,34832	-0,17688	-0,31086
0,71953	0,80391	-0,16265	0,91530	-0,54904	-0,02692	0,09787	-0,31956	-0,68342	0,94161
1,06768	0,13712	-1,02579	-0,10735	-0,52028	-1,03935	-0,91521	0,15163	-0,28676	1,94110
0,56100	0,67303	0,56510	1,61585	0,25757	-0,14005	0,49823	0,70131	0,35920	0,42704
-0,24796	-0,85424	0,03754	0,87866	-0,32264	-0,24473	-0,37159	0,03318	1,09958	-0,04131
0,87416	-0,34372	-0,45737	-0,87953	0,42038	-1,27164	0,40665	-0,29295	0,15558	0,12591
0,03331	0,76417	-0,81244	-1,27590	0,73642	-1,29400	-1,65762	-0,75029	0,01986	-0,60651

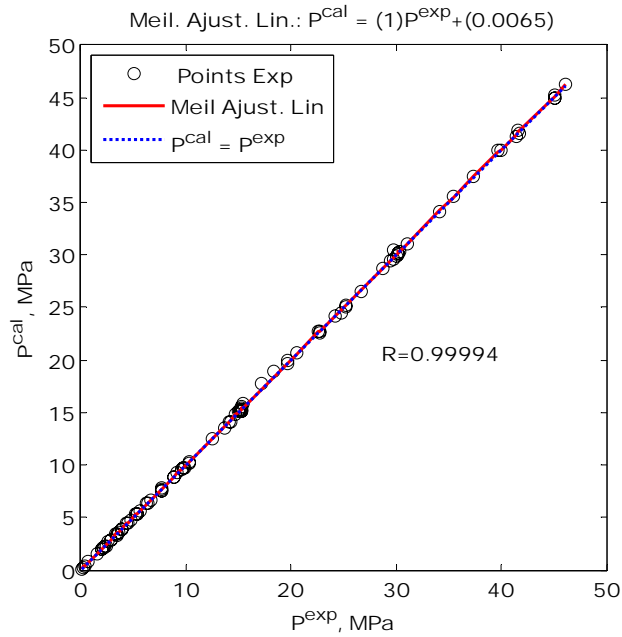
Tableau 4.13: (suite)

Connexions 1 <sup>ère</sup> Couche cachée-2 <sup>ème</sup> Couche cachée		Connexions 2 <sup>ème</sup> Couche - Cachée de sortie		
Biais		Poids		Biais
$b_{h2j}$		$W_{1j}^{h2}$	$W_{2j}^{h2}$	$b_{ok}$
1,50483		-2,18507	0,00076	-0.5473
-0,88513		-0,12720	0,84298	
0,56346		-0,01541	-1,62463	
-0,16273		0,00396	-1,55999	
0,97034		-0,17384	-0,01982	
0,95168		-0,94876	-0,00328	1.5130
-0,40428		-0,50769	0,05158	
0,44754		-0,16476	-0,19871	
-1,31300		0,11528	0,06434	
1,41503		-2,34154	0,06397	

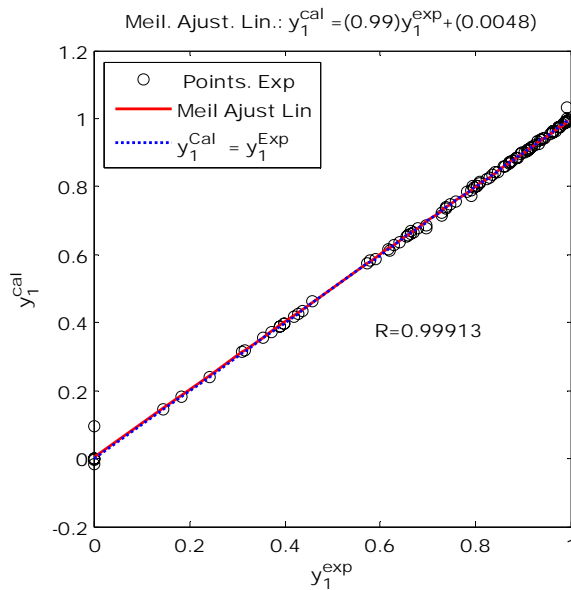


#### 4.2.2.5. Analyse et comparaison

L'analyse statistique sous forme des erreurs communément calculées est résumée dans le tableau 4.15. L'ERAM de la pression de bulle est de 1.23% avec un maximum de 40.83% obtenue pour le premier point de la base de données et qui correspond à la pression de vapeur du n-nonane à 344.3 K qui, d'après la source des données (Silva-Oliver et al. (2007)), est une valeur estimée. L'EAM de la fraction molaire est de 0.19% avec un maximum de 9.59%. Les valeurs de ces erreurs sont nettement inférieures à ce qui est considéré généralement comme acceptable.



**Figure 4.18:** Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour la phase de validation pour le système N<sub>2</sub>-n-alcane.



**Figure 4.19 :** Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour la phase de validation pour le système N<sub>2</sub>-n-alcane.

**Tableau 4.14 :** Vecteur de régression linéaire [ $\alpha$  (pente),  $\beta$  (ordonnée à l'origine), R (coefficient de corrélation)], par binaire, des deux sorties du RNA pour toute la base de données du système N<sub>2</sub>-n-alcanes.

		N <sub>2</sub> (1)-n-pentane(2)	N <sub>2</sub> (1)-n-heptane(2)	N <sub>2</sub> (1)-n-nonane (2)	Les trois binaires
N		76	146	75	297
$\alpha$	P	1.0004	0.9996	1.0012	1.0002
	y <sub>1</sub>	0.9892	1.0007	1.0044	0.9982
$\beta$	P	0.0014	0.0049	0.0025	0.0029
	y <sub>1</sub>	0.0078	-0.0006	-0.0043	0.0014
R	P	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
	y <sub>1</sub>	0.9992	0.9999	0.9999	0.9997

**Tableau 4.15:** Analyses statistiques des erreurs des deux sorties du RNA optimisé pour toute la base de données du système N<sub>2</sub>-n-alcanes.

	N <sub>2</sub> (1) – n-pentane(2)	N <sub>2</sub> (1) – n-heptane(2)	N <sub>2</sub> (1) – n-nonane(2)	Les trois binaires
N	76	146	75	297
ERAMP(%)	0.9223	1.1370	1.7305	1.2319
MaxERAM	0.2747	0.3060	0.4083	0.4083
EAMP(%) (MPa)	4.5140	5.7051	5.1743	5.2663
MaxEA (MPa)	0.2304	0.5694	0.6852	0.6852
EAMy <sub>1</sub> (%)	0.3006	0.1421	0.1600	0.1871
MaxEAY <sub>1</sub>	0.0959	0.0381	0.0181	0.0959
RERQMP (%)	3.2363	3.6617	6.9146	4.6200
REQMy <sub>1</sub> (%)	1.1226	0.3960	0.3579	0.6589

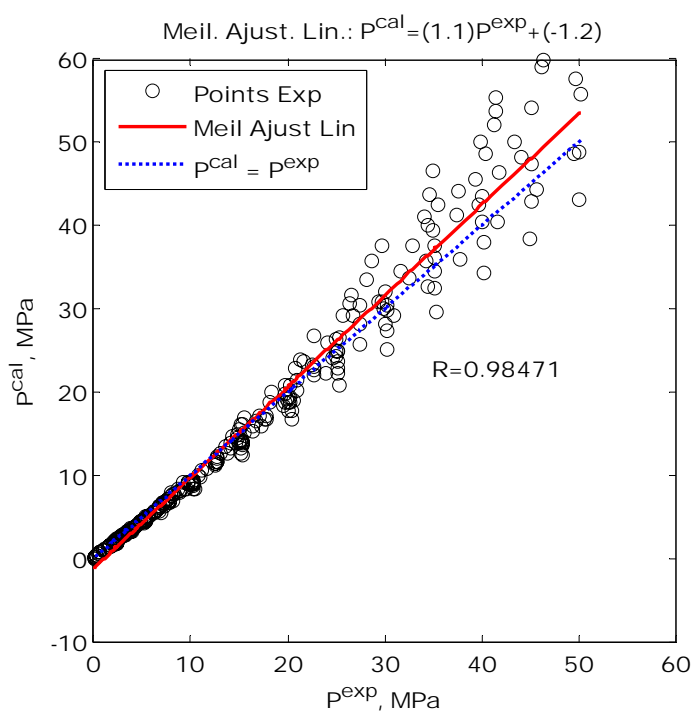
L'ELV des mêmes binaires pour les domaines de température et de pression indiqués dans le tableau 4.9 a été modélisé par l'EdE de PR combinée avec les règles de mélange de van der Waals (vdW1 et vdW2) et d'Adachi-Sugie (AS) et par l'EdE de PC-SAFT avec un paramètre ajustable. Les calculs ont été réalisés en utilisant les programmes élaborés sur la base des algorithmes décrits dans le deuxième chapitre. Le tableau 4.16 montre les valeurs des paramètres d'interaction binaires ajustés à partir des données expérimentales ainsi qu'une comparaison de la racine de l'erreur quadratique moyenne des prédictions de l'ELV du système N<sub>2</sub>-n-alcanes obtenues par les EdE de PR et de PC-SAFT et par le RNA optimisé. Le tableau montre que les prédictions de la composition obtenues par le modèle neuronal sont nettement les meilleures suivies par celles obtenues par l'EdE de PC-SAFT, alors qu'il n'y a pas une grande différence entre les prédictions obtenues par l'EdE de PR combinées avec les trois règles de mélanges considérées.

En ce qui concerne la pression, le RNA optimisé donne globalement les meilleures prédictions, suivie du modèle PR-AS. Cependant l'échec de prédiction des EdE aux pressions élevées, comparativement au model neuronal, est nettement visible sur les figures 4.20 à 4.24, qui présentent les régressions linéaires (de toute la base de données) des pressions calculées en fonction des pressions cibles respectivement pour les modèles, PR-vdW1, PR-vdW2, PR-AS, PC-SAFT et RNA. Dans ce type de graphe une corrélation idéale entre les valeurs calculées et les valeurs cibles signifie la juxtaposition de la droite du meilleur ajustement linéaire et la première bissectrice et le

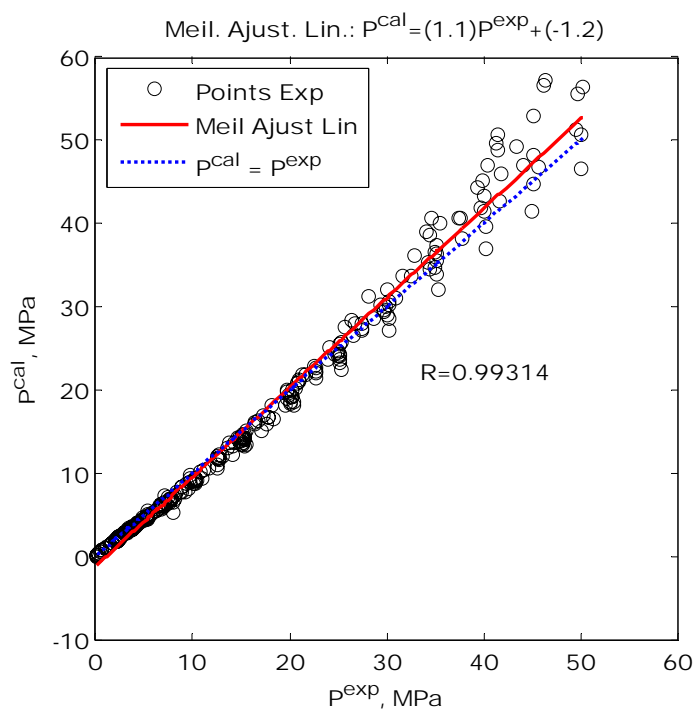
positionnement des points expérimentaux sur cette dernière. Pour le modèle PR-vdW1 (figure 4.20) les déviations absolues commencent à devenir importantes à partir de 15 MPa. Cette limite est un peu plus élevée (environ 25 Mpa) pour les modèles de PR-vdW2 et PC-SAFT (figures 4.21 et 4.23 respectivement) et atteint 30 MPa pour le modèle PR-AS (figure 4.22), alors que pour le modèle neuronal les points sont idéalement positionnés sur tout le domaine de pression (figure 4.24).

**Tableau 4.16:** Comparaison de la racine de l'erreur quadratique moyenne des prédictions de l'ELV du système N<sub>2</sub>-n-alcane obtenues par les EdE de PR et de PC-SAFT et par le RNA optimisé.

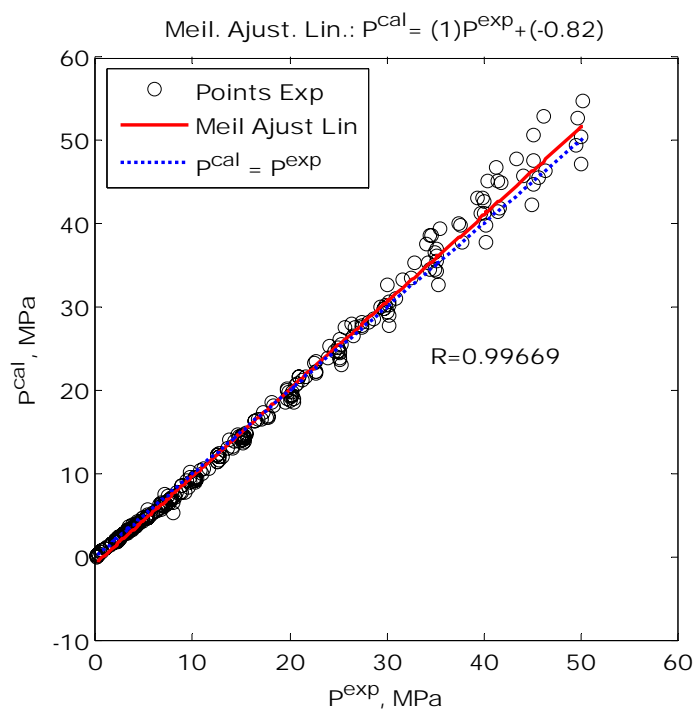
	REQM <sub>v</sub> (%)	RERQM <sub>p</sub> (%)
N <sub>2</sub> -n-pentane		
PR-vdW1, $k_{ij}=0.0663$	4.00	8.65
PR-vdW2, $k_{ij}=0.1082, l_{ij}=-0.0320$	4.31	6.92
PR-AS, $k_{ij}=0.1209, l_{ij}=-0.0371, \lambda_{ij}=-0.0105$	4.32	6.06
PC-SAFT, $k_{ij}=0.0903$	1.38	7.24
RNA	<b>1.12</b>	<b>3.23</b>
N <sub>2</sub> -n-heptane		
PR-vdW1, $k_{ij}=0.0961$	3.93	13.17
PR-vdW2, $k_{ij}=0.1341, l_{ij}=-0.0282$	4.19	11.04
PR-AS, $k_{ij}=0.1365, l_{ij}=-0.0317, \lambda_{ij}=-0.0152$	4.33	9.47
PC-SAFT, $k_{ij}=0.1024$	1.08	10.06
RNA	<b>0.39</b>	<b>3.65</b>
N <sub>2</sub> -n-nonane		
PR-vdW1, $k_{ij}=0.1570$	3.04	10.45
PR-vdW2, $k_{ij}=0.2060, l_{ij}=-0.0530$	3.19	8.60
PR-AS, $k_{ij}=0.1648, l_{ij}=-0.0223, \lambda_{ij}=-0.0594$	3.21	<b>6.40</b>
PC-SAFT, $k_{ij}=0.1318$	0.63	7.30
RNA	<b>0.36</b>	6.91



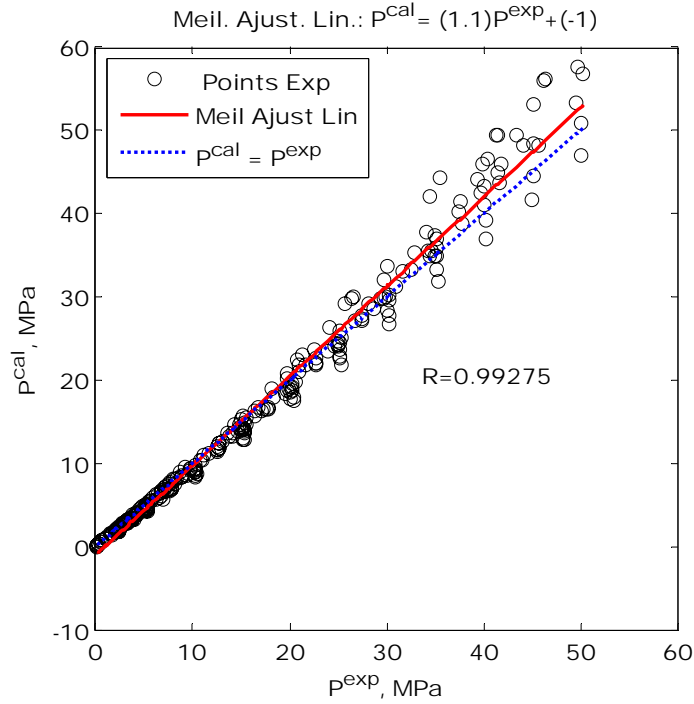
**Figure 4.20:** Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par l'EdE de PR-vdW1 avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système N<sub>2</sub>-n-alcane.



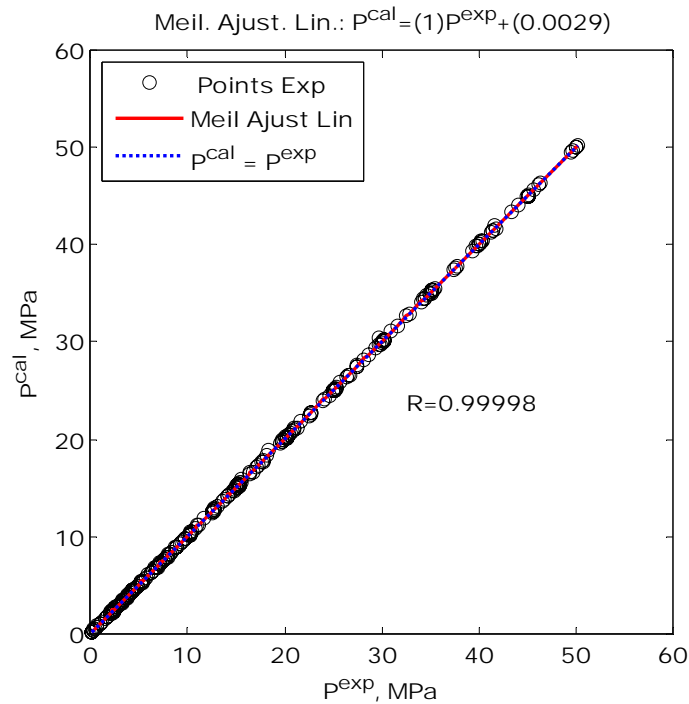
**Figure 4.21:** Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par l'EdE de PR-vdW2 avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système N<sub>2</sub>-n-alcane.



**Figure 4.22:** Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par l'EdE de PR-AS avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système N<sub>2</sub>-n-alcane.



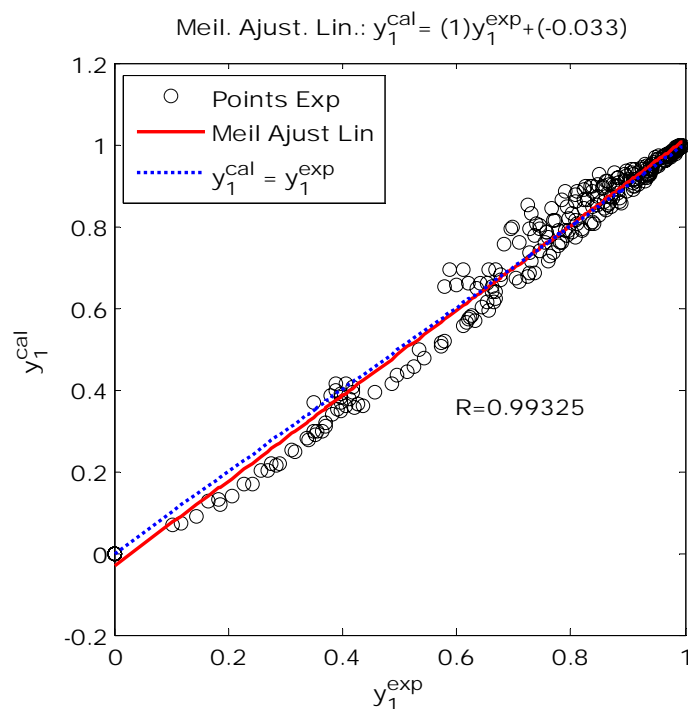
**Figure 4.23:** Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par l’EdE de PC-SAFT avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système  $N_2$ -n-alcanes.



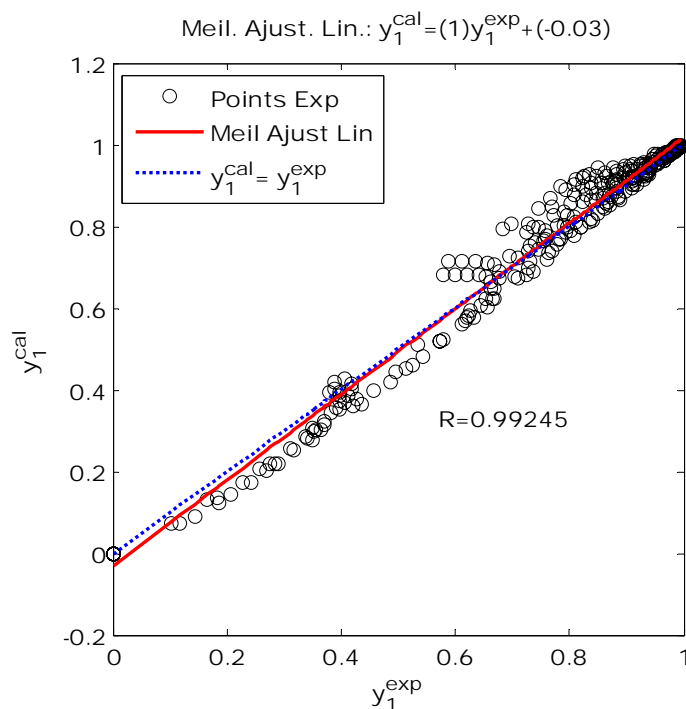
**Figure 4.24:** Courbe de régression linéaire de la pression de bulle calculée par le RNA optimisé avec la pression expérimentale pour toute la base de données du système  $N_2$ -n-alcanes.

Les figures 4.25 à 4.29 montrent le calcul et la visualisation graphique de la régression linéaire des valeurs calculées et les valeurs cibles de la fraction molaire de  $N_2$  dans la phase vapeur pour toute la base de données du système. Il est clair d’après les figures 4.25 à 4.27 qu’il n’y a pratiquement aucune différence entre les trois règles de mélanges considérées concernant la distribution des déviations sur le domaine de la fraction molaire, et par conséquent de l’effet du

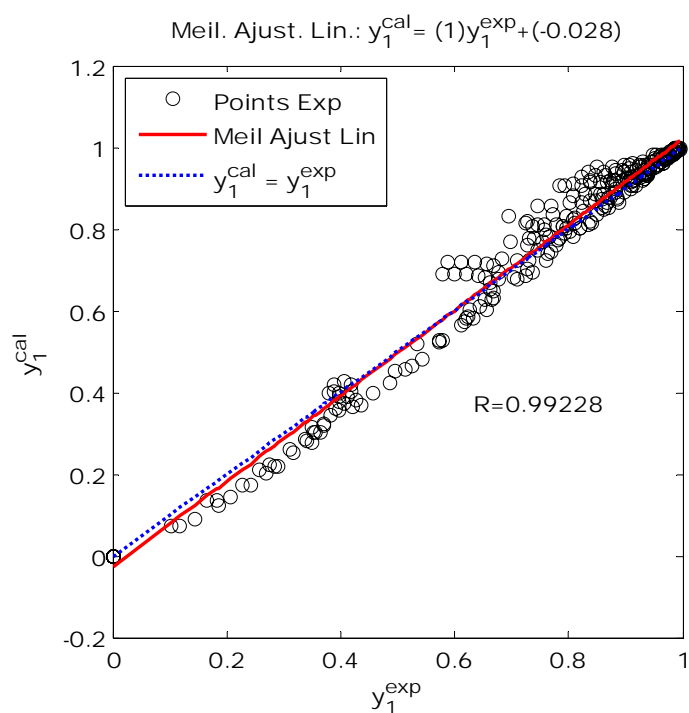
nombre de paramètres ajustables sur la qualité des prédictions. Les figures 4.28 et 4.29 montrent que la performance de l'EdE PC-SAFT et du modèle neuronal sont nettement meilleures.



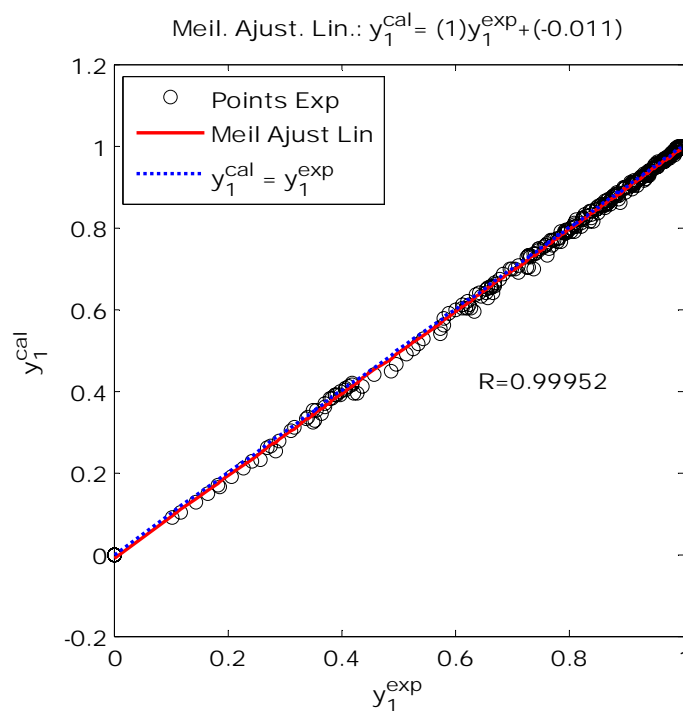
**Figure 4.25:** Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de N<sub>2</sub> dans la phase calculée par l'EdE de PR-vdW1 avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système N<sub>2</sub>-n-alcanes.



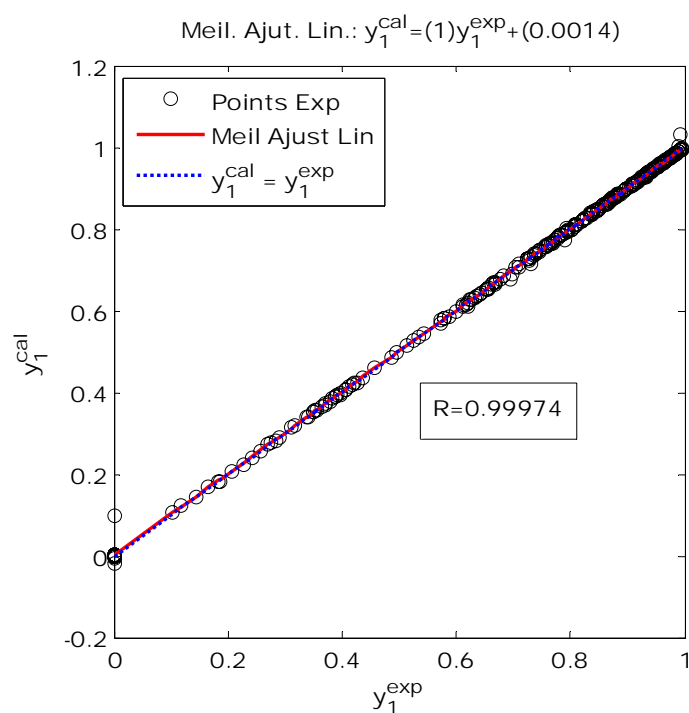
**Figure 4.26:** Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de N<sub>2</sub> dans la phase calculée par l'EdE de PR-vdW2 avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système N<sub>2</sub>-n-alcanes.



**Figure 4.27:** Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de N<sub>2</sub> dans la phase calculée par l'EdE de PR-AS avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système N<sub>2</sub>-n-alcanes.



**Figure 4.28:** Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de N<sub>2</sub> dans la phase calculée par l'EdE de PC-SAFT avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système N<sub>2</sub>-n-alcanes.



**Figure 4.29:** Courbe de régression linéaire de la fraction molaire de N<sub>2</sub> dans la phase calculée par le RNA optimisé avec la fraction molaire expérimentale pour toute la base de données du système N<sub>2</sub>-n-alcanes.

Dans le but de visualiser davantage la performance des modèles considérées ainsi que la capacité d'interpolation et d'extrapolation du modèle neuronal nous avons tracé les diagrammes de phase P-x-y des trois binaires. Pour le binaire N<sub>2</sub> (1)- n-nonane (2) ces diagrammes de comparaison des courbes P-x-y expérimentales est celles obtenues par les modèles de PR-vdW1, PR-vdW2, PR-AS, PC-SAFT et RNA sont représentés sur les figures 4.30 à 4.34 respectivement. Pour les binaires N<sub>2</sub> (1)- n-pentane (2) et N<sub>2</sub> (1)- n-heptane (2) ces diagrammes sont présentés en Annexe A1. Pour les trois binaires les diagrammes de phases montrent clairement la faible performance de corrélation des données expérimentales de l'EdE de PR avec les trois règles de mélanges considérées à l'approche du point critique du mélange. Pour l'EdE de PC-SAFT, bien que sa performance soit nettement meilleure que celle de l'EdE de PR, en particulier pour les températures élevées, elle reste toutefois insuffisante à l'approche du point critique à pressions élevées. Cependant, pour les deux EdE, la corrélation des données expérimentales peut être améliorée en ajustant les paramètres d'interaction binaires par isotherme. En ce qui concerne le RNA optimisé, les diagrammes de phase montrent très bien la supériorité de corrélations des données expérimentales. La figure 4.34 montre également la capacité d'interpolation (allure de l'isotherme calculée à 490.75 K), et même d'extrapolation (allure de l'isotherme calculée à 560 K) du modèle neuronal.



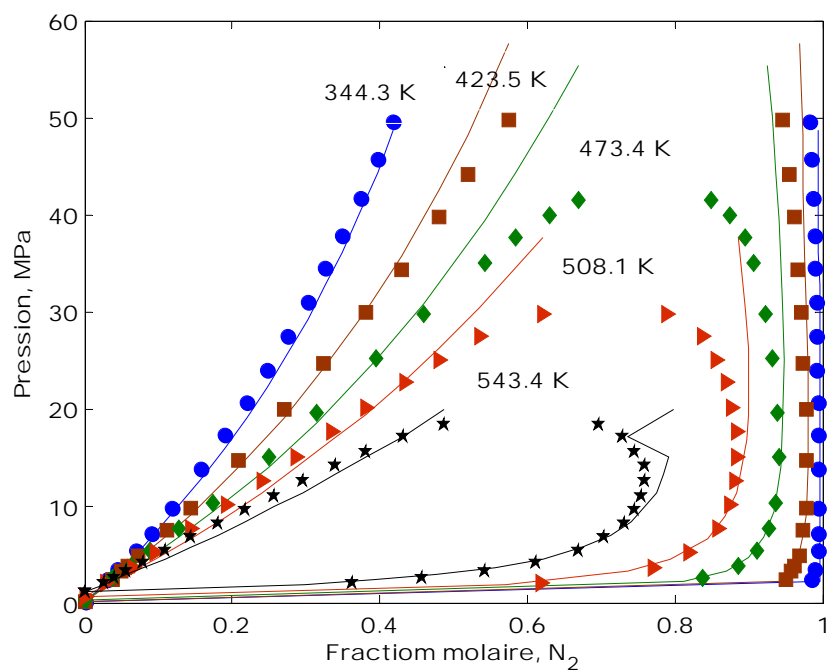


Figure 4.30 : Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-nonane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2007), ligne continue: PR-vdW1,  $k_{ij}=0.1570$ ).

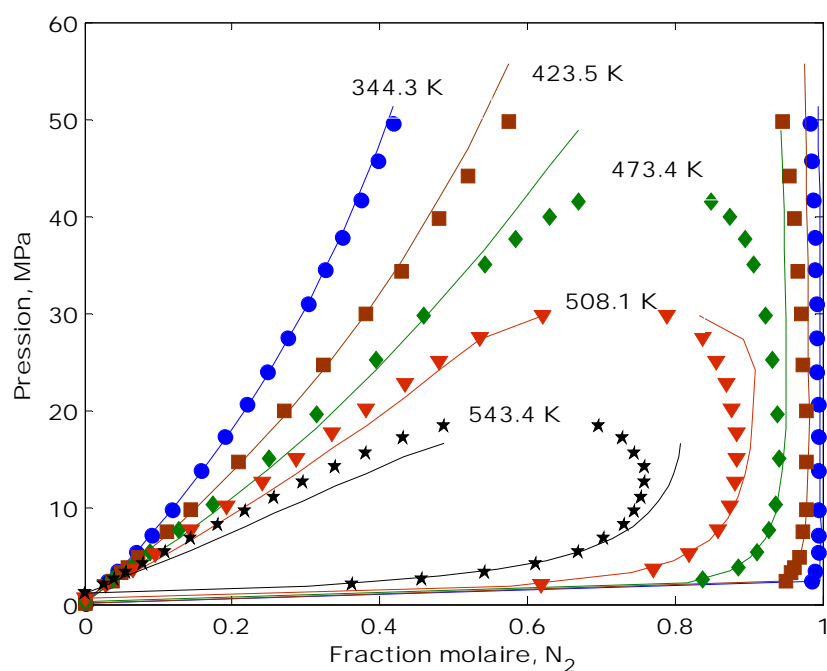
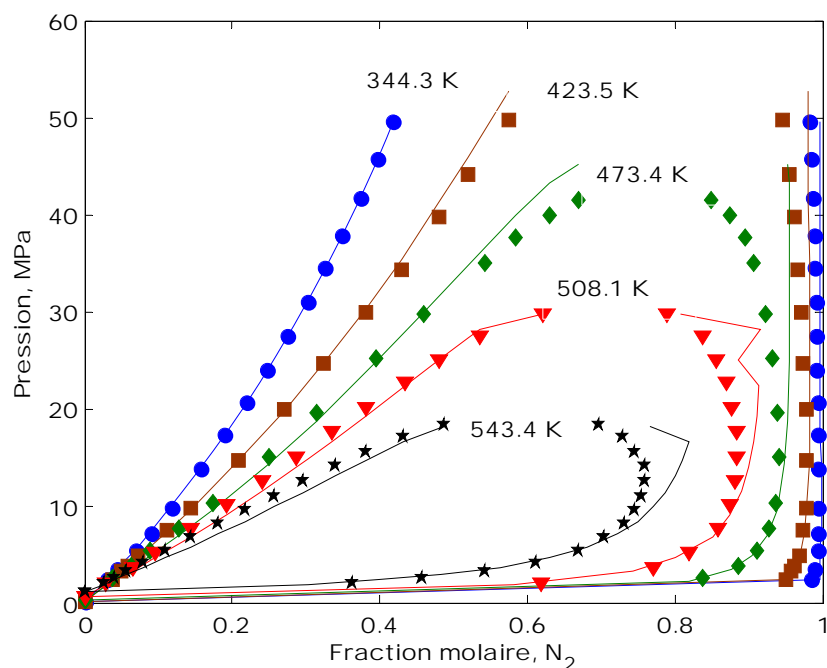
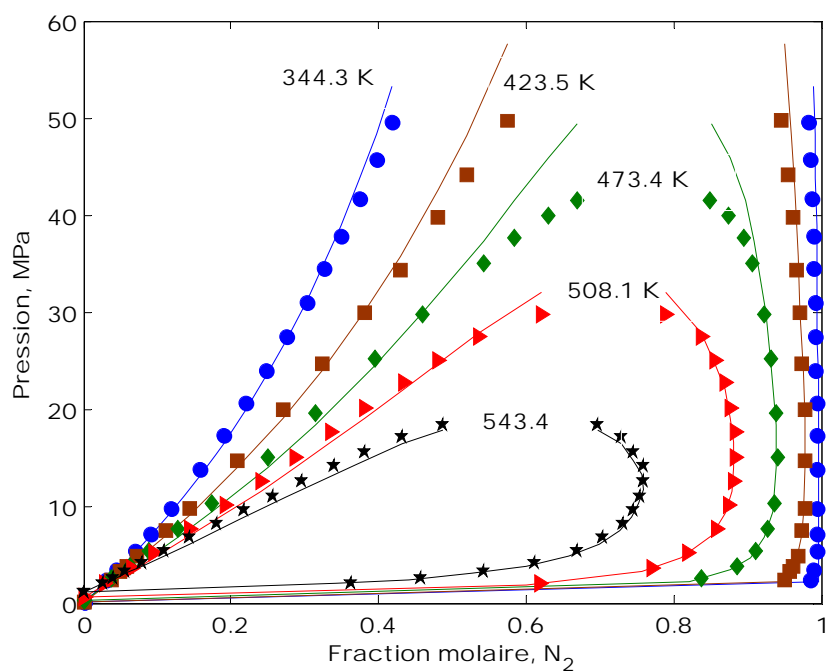


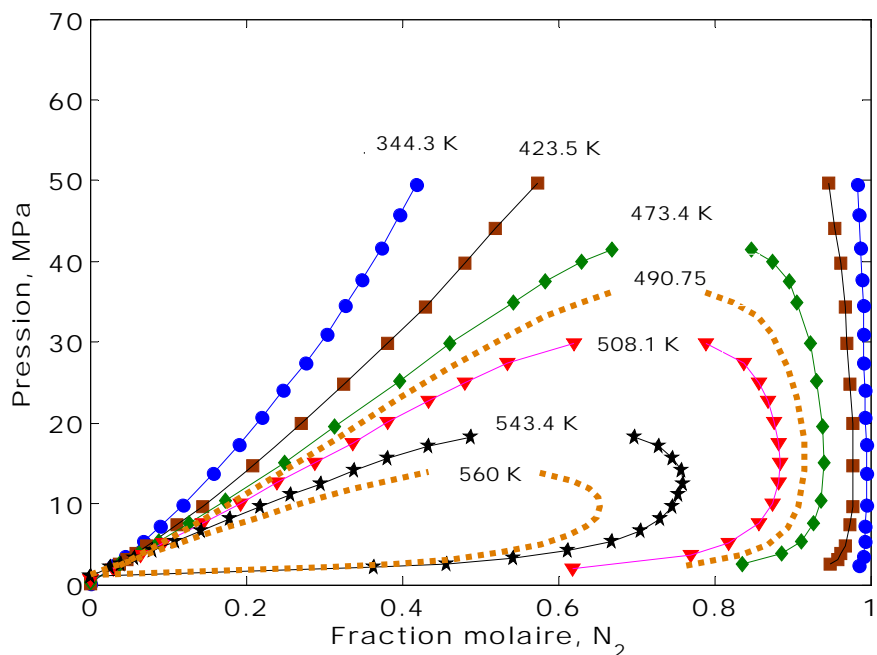
Figure 4.31 : Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-nonane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2007), ligne continue: PR-vdW2,  $k_{ij}=0.2060$ ,  $l_{ij}=-0.0530$ ).



**Figure 4.32 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire N<sub>2</sub> (1)- n-nonane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2007), ligne continue: PR-AS,  $k_{ij}=0.1648$ ,  $l_{ij}=-0.0223$ ,  $\lambda_{ij}=-0.0594$ ).



**Figure 4.33 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire N<sub>2</sub> (1)- n-nonane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2007), ligne continue: PC-SAFT,  $k_{ij}=0.1318$ ).



**Figure 4.34 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-nonane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2007), ligne continue: RNA, ligne discontinue: isothermes prédites par RNA).

### 4.3 Modélisation des équilibres liquide vapeur à basses pressions

Afin d'illustrer davantage la procédure de modélisation neuronale et la précision de corrélation des ELV nous avons considéré six mélanges binaires différents à basses pressions, trois mélanges du diéthyle carbonate (DEC) avec trois cétones (Acétone, 2-butanone et 2-pentanone) et trois mélanges du 1,4-dioxane avec le cyclopentane, cyclohexane et le benzène. Le choix de ces mélanges binaires est motivé par la disponibilité des données expérimentales récentes ainsi que les résultats de modélisation des ELV de ces binaires par plusieurs méthodes de coefficients d'activité qui sont connues pour leur précision de représentation des ELV à basses pressions.

#### 4.3.1. Recueil et sélection des données expérimentales

Pour les trois mélanges binaires de DEC(1)-cétones(2) et les trois mélanges 1,4-dioxane(1) avec le cyclopentane, cyclohexane et benzène, la source et le domaine des données utilisées pour la modélisation neuronale sont indiqués dans le tableau 4.17. Pour pouvoir représenter les six binaires par un seul RNA, on a besoin de choisir d'autres variables pour différencier entre des mêmes valeurs des données des variables intensives pour des mélanges différents. Du moment que les propriétés critiques et le facteur acentrique sont des propriétés spécifiques, disponibles et ou au cas échéant elles peuvent être estimés par les méthodes de contribution de groupe, utilisées pour la modélisation par les EdE cubiques, notre choix s'est porté donc sur la température critique, la pression critique et le facteur acentrique des composés de ces mélanges binaires (tableau 4.18).

**Tableau 4.17 :** Source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA le système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène à basse pression.

System	$T$ (K)	$P$ (kPa)	$x_l$	$y_l$	N	Référence
DEC(1)-Acétone(2)	329.25-399.32	101.3	0.0-1.0	0.0-1.0	40	Pereiro et al. (2005)
DEC(1)-2-Butanone(2)	352.72-399.32	101.3	0.0-1.0	0.0-1.0	31	
DEC(1)-2-Pentanone(2)	375.41-399.32	101.3	0.0-1.0	0.0-1.0	37	
1,4-dioxane(1) cyclopentane(2)	296.75-346.61	40.0	0.0-1.0	0.0-1.0	16	Romero et al. (2005)
	310.22-361.29	66.6	0.0-1.0	0.0-1.0	16	
	322.43-374.44	101.3	0.0-1.0	0.0-1.0	16	
1,4-dioxane(1)- Cyclohexane(2)	325.57-346.61	40.0	0.0-1.0	0.0-1.0	16	
	340.03-361.29	66.6	0.0-1.0	0.0-1.0	16	
	353.39-374.44	101.3	0.0-1.0	0.0-1.0	16	
1,4-dioxane(1) + Benzène(2)	325.19-346.61	40.0	0.0-1.0	0.0-1.0	13	
	339.59-361.29	66.6	0.0-1.0	0.0-1.0	13	
	3552.62-374.44	101.3	0.0-1.0	0.0-1.0	13	
Les six binaires	296.75-399.32	40.0-101.3	0.0-1.0	0.0-1.0	243	---

**Tableau 1.18:** Propriétés critiques et facteur acentrique des corps purs utilisés pour le système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène à basse pression.

Composés	$T_c$ (K)	$P_c$ (kPa)	$\omega$ (-)	Référence
DEC	576.0	339.0	0.485	Pereiro et al. (2005)
Acetone	508.1	470.032	0.309	
2-Butanone	535.6	415.33	0.328	
2-Pentanone	561.0	373.8	0.347	
1,4-Dioxane	587.0	520.7	0.288	Romero et al. (2005)
Cyclopentane	511.6	450.78	0.192	
Cyclohexane	553.4	407.23	0.213	
Benzène	562.1	489.28	0.212	

### 4.3.2. Normalisation des données

Toutes les données d'entrée et de sortie ont été normalisées dans le but d'avoir une distribution normale de moyenne égale à zéro et un écart type égal en utilisant l'équation de normalisation 4.1 mentionnée plus haut. Le tableau 4.19 donne la moyenne et l'écart-type utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des entrées et des sorties du RNA.

**Tableau 4.19:** Moyennes et écart-types utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données pour le système DEC-cétones et 1,4-dio<sup>x</sup>ane-cycloalcanes et benzène à basse pression.

	$P$ (kPa)	$x_l$	$T_{c1}$ (K)	$P_{c1}$ (kPa)	$\omega_1$	$T_{c2}$ (K)	$P_{c2}$ (kPa)	$\omega_2$	$y_l$	$T$ (K)
Moyenne	83.522	0.5391	582.11	439.94	0.37556	537.97	435.28	0.2596	0.35043	354.28
Ecart type	24.603	0.32729	5.4772	90.474	0.09809	22.545	38.758	0.0622	0.30107	24.652

Parmi les dix variables sélectionnées, huit (propriétés critiques et facteur acentrique des composés des mélanges, la pression et la fraction molaire de constituant 1 du binaire dans la phase liquide) sont choisies comme entrées, la température et la fraction molaire de constituant 1 du binaire dans la phase vapeur sont choisie comme sorties. Ce choix de variables d'entrées et de sorties est motivé par la règle de phases (spécification de deux variables intensives), les considérations pratiques (calcul du point de bulle, calcul du point de rosée ou calcul flash) et le besoin de représenter les six mélanges binaires par un seul réseau. Donc en fixant deux variables

intensives prévue par la règle de phases ( $P$  et  $x_1$ ) correspond au choix de calcul de température de bulle ( $T$  et  $y_1$ ). La figure 4.35 résume ce choix d'entrées et de sorties.

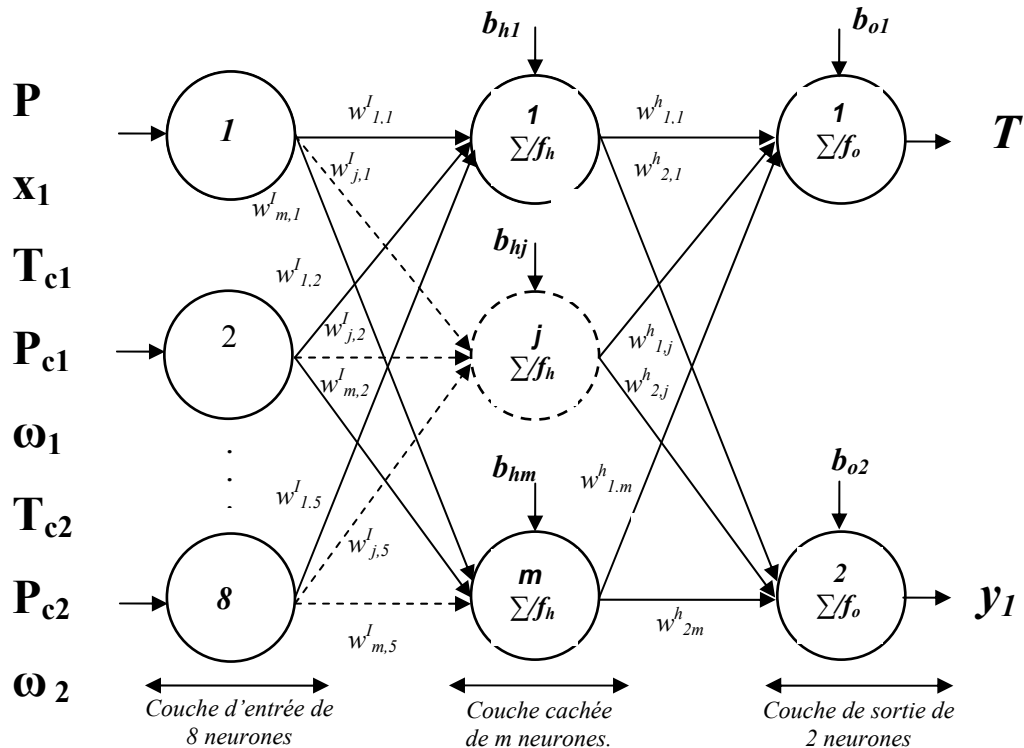


Figure 4.35: Perceptron multicouche pour la modélisation de la température de bulle et la composition de la phase vapeur de l'équilibre liquide vapeur d'un système de mélanges binaires différents.

### 4.3.3. Choix des paramètres du RNA

Après avoir fixé les erreurs cibles l'exécution du programme élaboré à donné Le RNA avec la topologie indiquée sur le tableau 4.20 et les matrices des poids synaptiques et les vecteurs des biais du tableau 4.21.

Tableau 4.20: Structure du RNA optimisé pour le système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.

Type du réseau	Algorithme d'apprentissage	Couche d'entrée	Couche cachée		Couche de sortie	
		Nb. de neurones	Nb. de neurones	Fonction d'activation	Nb. de neurones	Fonction d'activation
FFNN-BP (Fonction <i>newff</i> de MATLAB®)	BRBP utilisant l'optimisation de Levenberg-Marquardt. (Fonction <i>trainbr</i> de MATLAB®)	8	17	Sigmoïde Logarithmique (Fonction <i>logsig</i> de MATLAB®)	2	Linéaire (Fonction <i>purelin</i> de MATLAB®)

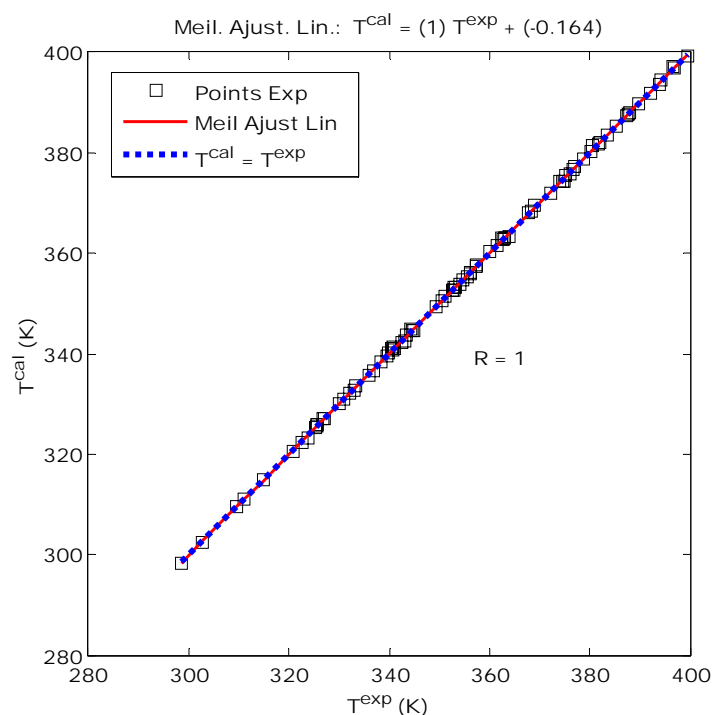
The schematic diagram shows the flow of information through the network. It starts with 8 input neurons, which feed into 17 hidden neurons. Each hidden neuron is connected to the input neurons through weight blocks  $W\{1,1\}$  and  $b\{1\}$ . The hidden neurons then feed into 2 output neurons through weight blocks  $W\{2,1\}$  and  $b\{2\}$ . The output neurons produce the final results.

**Tableau 4.21:** Poids et biais du RNA optimisé pour le système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.

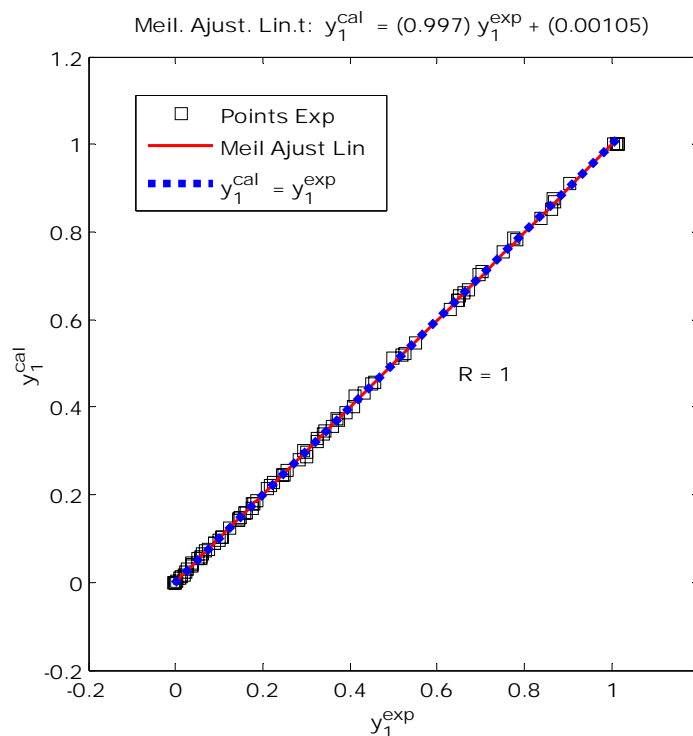
Connexions Couche d'entrée-Couche Cachée								Connexions Couche cachée-Couche de sortie			
Poids							Biais	Poids		Biais	
$w_{j1}^l$	$w_{j2}^l$	$w_{j3}^l$	$w_{j4}^l$	$w_{j5}^l$	$w_{j6}^l$	$w_{j7}^l$	$w_{j8}^l$	$b_{hj}$	$w_{1j}^h$	$w_{2j}^h$	$b_{ok}$
-0.1060	8.6055	0.2867	0.2867	-0.2867	-0.9292	0.2811	0.0852	-15.3078	9.2757	2.3568	-0.2167
-0.1791	1.769	0.4459	0.4459	-0.4459	2.9608	0.8085	-0.0299	-0.0784	1.2055	0.1939	
0.2498	1.2619	0.0081	0.0081	-0.0081	-0.919	-2.0821	-0.0816	-0.8067	1.3188	0.4739	
1.3571	-0.0394	0.3189	0.3189	-0.3189	-0.1802	-0.2278	-0.7718	1.0018	0.476	1.8159	
1.0345	0.0334	-0.2244	-0.2244	0.2244	-0.299	-0.0712	-0.1341	-0.6434	0.4078	1.4909	
-0.0728	-2.5457	-0.3912	-0.3912	0.3912	0.0233	1.0291	0.8705	1.132	-1.4959	-0.5271	
0.0072	-0.6725	0.1628	0.1628	-0.1628	1.9344	0.3295	-0.0752	-1.0899	-0.0111	2.295	
0.1192	2.0591	0.6802	0.6802	-0.6802	-0.309	-1.5302	-0.4715	-1.7405	-3.0002	-0.9431	
-0.309	0.472	-0.3324	-0.3324	0.3324	-0.7613	0.6214	0.043	0.66	1.6859	1.5608	0.4249
-0.0803	-1.1655	-0.2786	-0.2786	0.2786	0.4018	0.2995	0.6367	-0.5393	-1.8191	-0.4808	
-0.1805	-1.2551	-0.6335	-0.6335	0.6335	-0.7991	0.0586	0.463	-1.9826	1.0165	-0.566	
-0.1006	3.4549	1.9299	1.9299	-1.9299	0.0263	1.3711	-1.9378	1.925	2.2287	-0.8782	
-1.0017	-0.3037	0.9181	0.9181	-0.9181	0.1529	0.1628	-0.8756	0.5707	-2.0765	0.4908	
0.0676	-3.0307	0.0815	0.0815	-0.0815	1.8469	-0.1429	0.1082	6.9817	1.4647	-1.545	
-0.0717	-3.2314	0.2237	0.2237	-0.2237	-0.6423	-0.3794	0.6858	4.7451	-3.013	-0.8549	
-0.0978	-0.9495	0.464	0.464	-0.464	0.3001	1.3951	-0.5875	0.6982	0.8665	-1.7621	
-0.2442	-0.3393	0.0505	0.0505	-0.0505	1.1097	-1.5846	0.1982	-0.9044	1.4266	0.4297	

#### 4.3.4. Validation

La base de données exclues de la phase d'apprentissage (81 points) a été utilisée pour la validation du RNA optimisé. Les figures 4.36 et 4.37 montrent la capacité de généralisation du RNA pour les deux sorties avec des vecteurs de régression linéaire de [1.0004, -0.16430, 0.99995] et [0.99655, 0.00105, 0.99986] pour la température de bulle et la composition de la phase vapeur respectivement.



**Figure 4.36:** Courbe de régression linéaire de la température de bulle calculée par le RNA optimisé avec la température cible pour la phase de validation du système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.



**Figure 4.37:** Courbe de régression linéaire de la fraction molaire du composé 1 calculée par le RNA optimisé avec la fraction molaire cible pour la phase de validation du système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.

Le tableau 4.22 rassemble le calcul de régression linéaire par binaire pour toute la base de données qui montre l'excellente capacité de corrélation du modèle neuronal.

**Tableau 4.22 :** Vecteur de régression linéaire, par binaire, des deux sorties du RNA en fonction des sorites cibles pour toute la base de données du système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.

		DEC(1)+ Acetone(2)	DEC (1)+ 2-Butanone(2)	DEC(1)+ 2-Pentanone(2)	1,4-Dioxane (1)+ cyclopentane(2)	1,4-Dioxane (1)+ cyclohexane(2)	1,4-dioxane(1)+ benzène (2)	Les six binaires
N		40	31	37	48	48	39	243
$\alpha$	T	1.0009	1.0012	0.99679	1.0000	0.99795	0.99696	1.0001
	$y_l$	1.0005	0.99989	0.99871	0.99760	0.99859	0.99883	0.99887
$\beta$	T	-0.3079	-0.4116	1.2276	-0.0497	-0.7241	1.0604	-0.0499
	$y_l$	0.000163	0.00184	0.000009	0.000267	0.000868	0.000438	0.00034
$R^2$	T	0.99994	0.99995	0.99990	0.99997	0.99991	0.99992	0.99998
	$y_l$	0.99993	0.99997	0.99995	0.99993	0.99987	0.99994	0.99993

#### 4.3.5. Analyse et comparaison

Le programme calcule ensuite les erreurs entre les sorties calculées par le RNA optimisé et les sorties cibles par binaire pour permettre la comparaison avec les EdE et les modèles de coefficient d'activité. Ces calculs sont rassemblés dans le tableau 4.23 et montre que l'EAM pour la température de bulle est de 0.127 K et le maximum de l'erreur absolue est de 0.659 K. Pour la fraction molaire cette erreur est de 0.0024 avec un maximum de 0/016.

**Tableau 4.23:** Analyses statistiques des erreurs des deux sorties du RNA optimisé pour toute la base de données du système DEC-cétones et 1,4-dioxane-cycloalcanes et benzène.

	DEC (1)+ Acétone (2)	DEC (1)+ 2- Butanone (2)	DEC(1)+2- Pentanone (2)	1,4-Dioxane(1) + cyclopentane (2)	1,4-Dioxane (1)+ cyclohexane (2)	1,4-Dioxane (1)+ benzène (2)	Les six binaires
N	40	31	37	48	48	39	243
EAMT (K)	0.186	0.109	0.082	0.123	0.136	0.120	0.127
EAM $y_1$	0.0022	0.0017	0.0024	0.0026	0.0027	0.0023	0.0024
MaxEAT (K)	0.659	0.467	0.302	0.382	0.552	0.586	0.659
MaxEA $y_1$	0.013	0.0065	0.0061	0.0139	0.0160	0.0151	0.0160
REQMT	0.231	0.143	0.104	0.159	0.178	0.175	0.242
REQM $y_1$	0.0033	0.0022	0.0029	0.0039	0.0043	0.0036	0.0050

Nous avons ensuite comparé les EAM des deux sorties pour les trois mélanges du 1,4-dioxane avec celles de la littérature (Romero et al. (2005)) obtenues par l'EdE predictive de SRK (PSRK) combinée avec la méthode UNIFAC originale et modifiée et par les modèles de coefficient d'activité d'UNIFAC, Wilson, NRTL et UNIQUAC. Le tableau 4.24 résume cette comparaison. Le tableau montre que pour les trois binaires du 1,4-dioxane les prédictions du modèle neuronal de la température de bulle et de la composition de la phase vapeur sont nettement plus précises sur tout le domaine de pression considéré.



**Tableau 4.24 :** Comparaison, en terme de l'EAM de la température de bulle et de la fraction molaire du 1,4-dioxane, entre les résultats de la littérature (Romero et al. (2005)) obtenus par les EdE et les modèles de coefficient d'activité et ceux obtenus par le modèle neuronal.

	P (kPa)	1,4-Dioxane (1) - cyclopentane (2)		1,4-Dioxane (1)- cyclohexane (2)		1,4-Dioxane (1)- benzène (2)	
		EAMT	EAM <sub>y<sub>1</sub></sub>	EAMT	EAM <sub>y<sub>1</sub></sub>	EAMT	EAM <sub>y<sub>1</sub></sub>
UNIFAC	40.0	1.46	0.0120	1.16	0.0162	0.17	0.0046
	66.6	1.23	0.0118	0.83	0.0115	0.23	0.0057
	101.3	1.14	0.0117	0.71	0.0105	0.27	0.0063
PSRK avec UNIFAC originale	40.0	4.06	0.0283	4.68	0.0544	3.42	0.0355
	66.6	4.20	0.0286	4.84	0.0520	3.43	0.0319
	101.3	4.55	0.0307	5.13	0.0517	3.67	0.0328
PSRK avec UNIFAC modifiée	40.0	1.08	0.0105	1.22	0.0095	0.88	0.0100
	66.6	0.86	0.0118	0.77	0.0108	0.69	0.0116
	101.3	0.79	0.0126	0.44	0.0108	0.74	0.0114
Wilson	40.0	0.18	0.0036	0.16	0.0033	0.27	0.0045
	66.6	0.15	0.0044	0.11	0.0033	0.21	0.0024
	101.3	0.25	0.0064	0.25	0.0034	0.21	0.0042
NRTL	40.0	0.19	0.0030	0.16	0.0027	0.27	0.0046
	66.6	0.16	0.0043	0.10	0.0037	0.21	0.0024
	101.3	0.26	0.0066	0.26	0.0034	0.21	0.0043
UNIQUAC	40.0	0.19	0.0030	0.16	0.0026	0.28	0.0049
	66.6	0.17	0.0044	0.10	0.0037	0.21	0.0026
	101.3	0.26	0.0067	0.26	0.0033	0.19	0.0041
RNA (Ce travail)	40.0	<b>0.156</b>	<b>0.0026</b>	<b>0.145</b>	<b>0.0026</b>	<b>0.098</b>	<b>0.0026</b>
	66.6	<b>0.089</b>	<b>0.0020</b>	<b>0.089</b>	<b>0.0032</b>	<b>0.129</b>	<b>0.0014</b>
	101.3	<b>0.123</b>	<b>0.0030</b>	<b>0.174</b>	<b>0.0023</b>	<b>0.132</b>	<b>0.0029</b>

Concernant les trois binaires du DEC-cétones nous avons comparé les REQ<sub>M</sub> des deux sorties du modèle neuronal avec celles calculées par Pereiro et al. (2005) en utilisant les modèles de coefficient d'activité de Wilson, NRTL, UNIQUAC, Redlich-Kister, ASOG et UNIFAC (Tableau 4.25). Pour ces trois binaires, comme le montrent les résultats, les prédictions des deux sorties du modèle neuronal sont également les meilleures. Afin d'illustrer davantage la bonne performance du RNA optimisé nous avons tracé les diagrammes de phase Txy des six binaires (figures 4.38 à 4.43).

**Tableau 4.25 :** Comparaison, en terme de la REQ<sub>M</sub> de la température de bulle et de la fraction molaire du DEC, entre les résultats de la littérature (Pereiro et al. (2005)) obtenus par les modèles de coefficient d'activité et ceux obtenus par le modèle neuronal.

	DEC (1) - Acétone (2)		DEC (1) - 2-Butanone (2)		DEC(1) - 2-Pentanone (2)	
	REQ <sub>M</sub> T	REQ <sub>M</sub> y <sub>1</sub>	REQ <sub>M</sub> T	REQ <sub>M</sub> y <sub>1</sub>	REQ <sub>M</sub> T	REQ <sub>M</sub> y <sub>1</sub>
Wilson	1.31	0.025	0.73	0.016	0.44	0.015
NRTL	1.09	0.019	0.74	0.016	0.18	0.013
UNIQUAC	1.02	0.012	0.63	0.015	0.54	0.016
Redlich-Kister	0.48	0.006	0.24	0.004	0.42	0.004
ASOG	0.37	0.006	0.28	0.005	0.36	0.008
UNIFAC	0.85	0.006	0.28	0.011	0.17	0.011
RNA (Ce travail)	<b>0.23</b>	<b>0.0033</b>	<b>0.143</b>	<b>0.0022</b>	<b>0.108</b>	<b>0.0029</b>

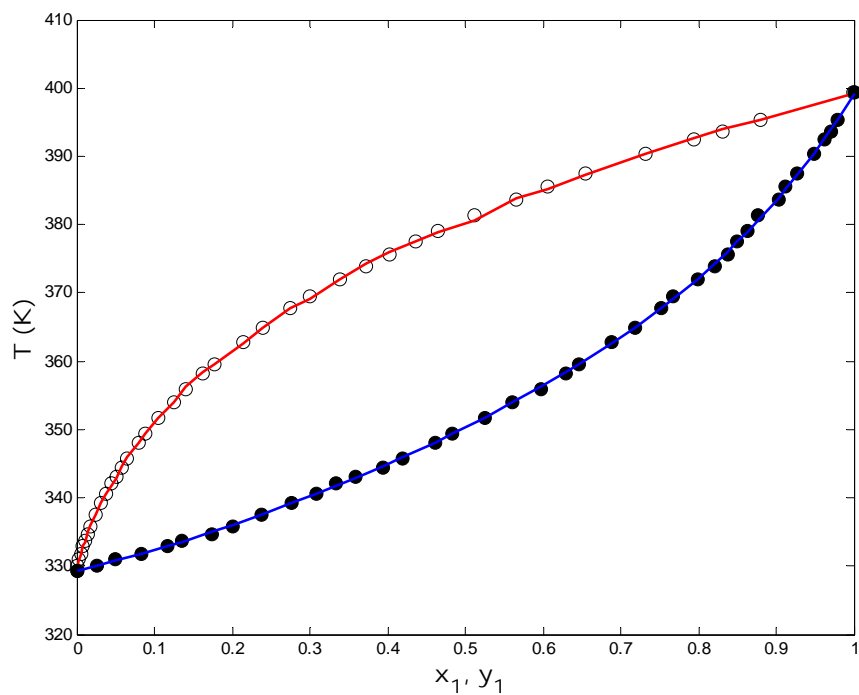


Figure 4.38: Diagramme T-x-y du binaire DEC(1) + acétone(2): (●,○) exp à 101.3 kPa; (Pereiro et al. (2005)), (□) RNA.

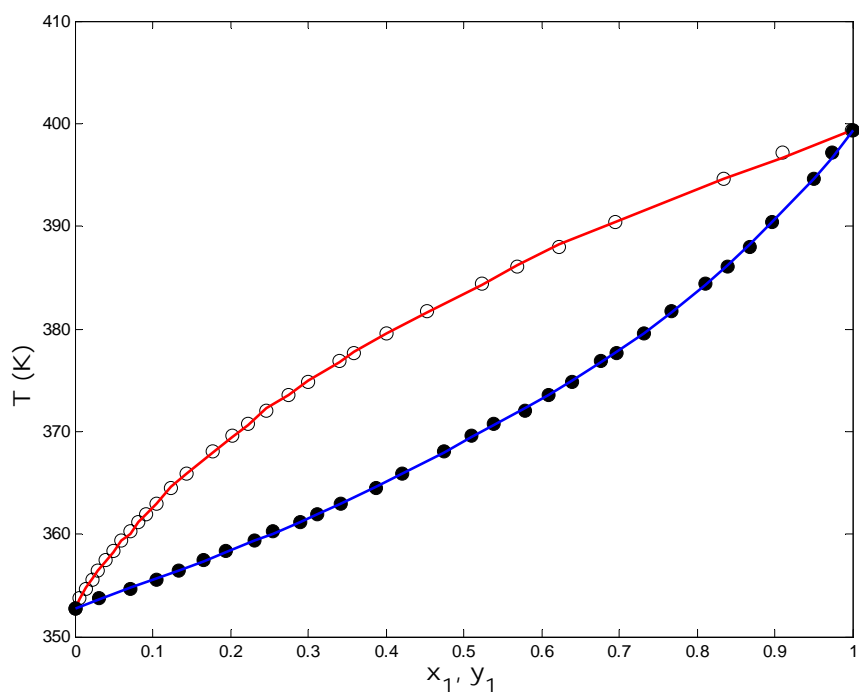


Figure 4.39: Diagramme T-x-y du binaire DEC(1) + 2-butanone(2): (●,○) exp à 101.3 kPa; (Pereiro et al. (2005)), (□) RNA.

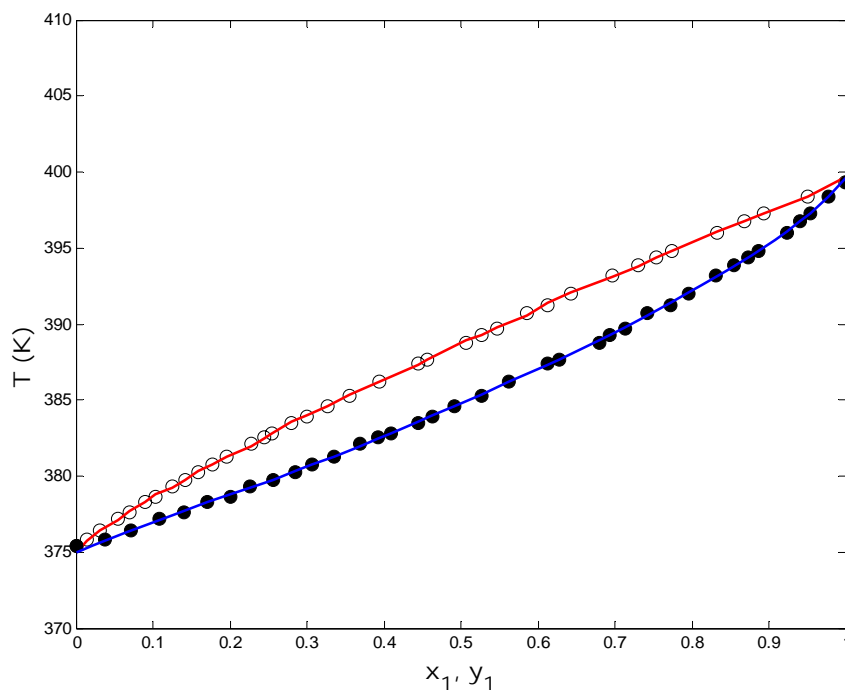


Figure 4.40: Diagramme T-x-y du binaire DEC(1) +2-pentanone(2): (●,○) exp à 101.3 kPa; (Pereiro et al. (2005)), (□) RNA.

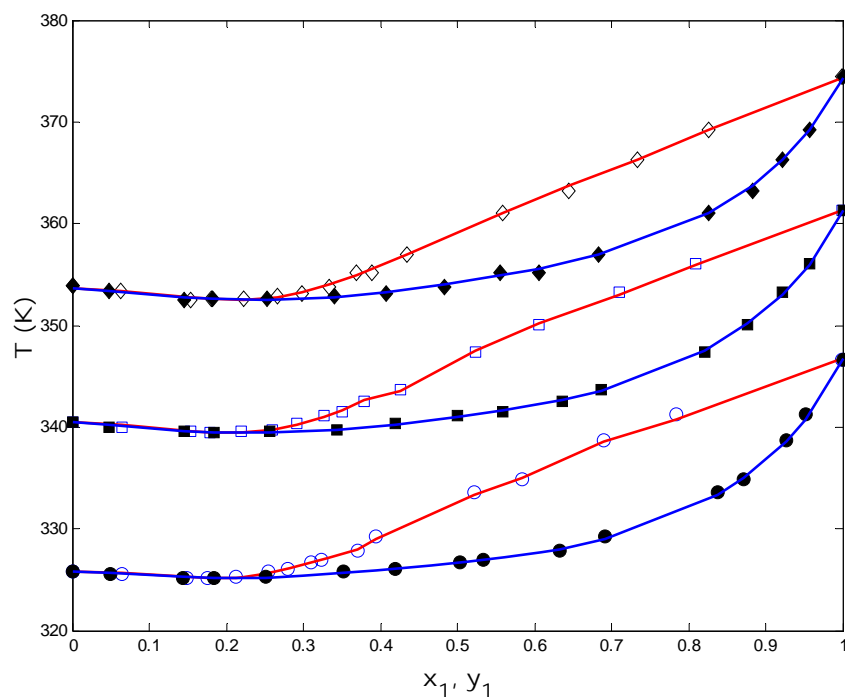
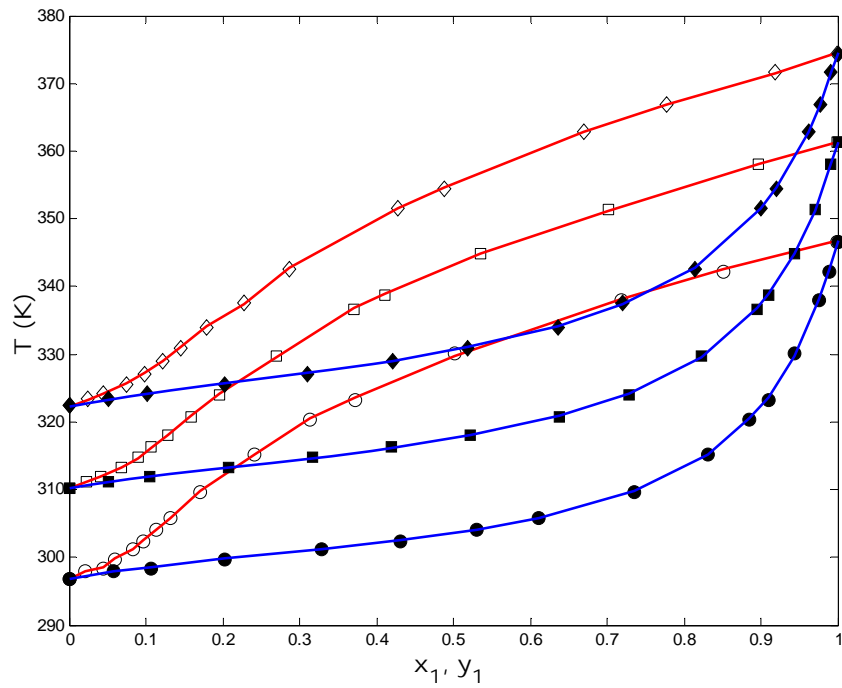
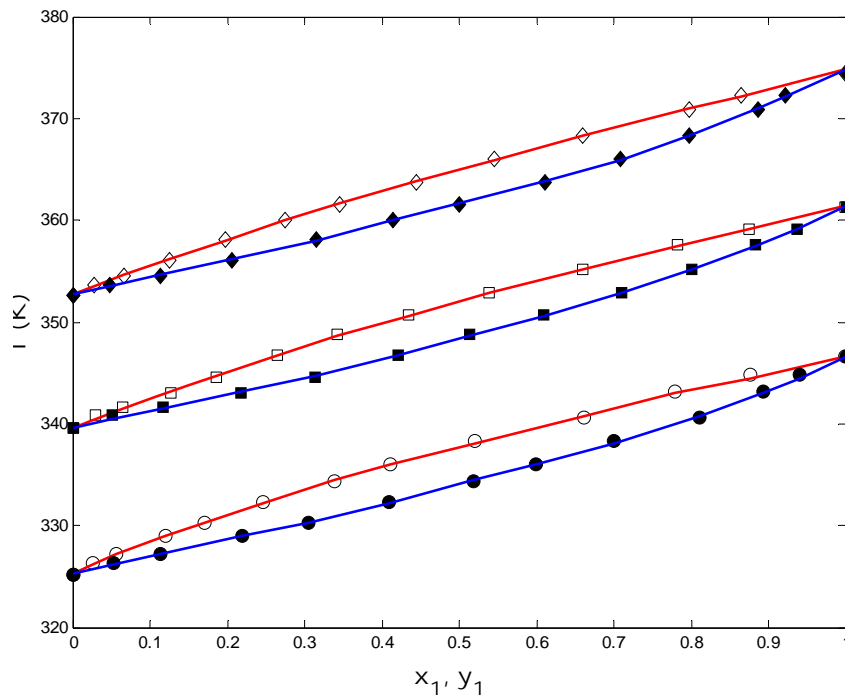


Figure 4.41: Diagramme T-x-y du binaire 1,4-dioxane(1) +cyclohexane(2) : (●,○) exp à 40 kPa; (■,□)exp à 66.6 kPa; (◆,◇)exp à 101.3 kPa; (Romero et al. (2005)), (□) RNA.



**Figure 4.42:** Diagramme T-x-y du binaire 1,4-dioxane(1) +cyclopentane (2) : (●,○) exp à 40 kPa; (■,□)exp à 66.6 kPa; (◆,◇)exp à 101.3 kPa; (Romero et al. (2005)), (□) RNA.



**Figure 4.43:** Diagramme T-x-y du binaire 1,4-dioxane (1) +benzène (2) : (●,○) exp à 40 kPa; (■,□)exp à 66.6 kPa; (◆,◇)exp à 101.3 kPa; (Romero et al. (2005)), (□) RNA.

#### **4.4 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats de modélisation neuronale des équilibres liquide vapeur de trois systèmes de mélanges binaires en utilisant des programmes MATLAB® élaborés dans le cadre de ce travail. La méthodologie adoptée pour la détermination du modèle neuronal optimal est basée sur une recherche par essai et erreur de la topologie du RNA ayant une capacité de généralisation acceptable pour une erreur de prédiction fixée a priori. Les résultats des prédictions des modèles neuronales optimisés ont été comparés avec les résultats soit publiés dans la littérature, soit calculés dans le cadre de ce travail, obtenus par modélisation par EdE pour les ELV à pressions élevées et par les modèles de coefficient d'activité pour les ELV à basses pressions. Ces comparaisons montrent que les modèles neuronaux obtenus pour les trois systèmes étudiés possèdent une capacité de corrélation des données expérimentales supérieures à celles des modèles des EdE pour les ELV à pression élevées et des modèles de coefficient d'activité. Ils possèdent également une très bonne tendance de prédiction d'interpolation et parfois même d'extrapolation.

De ce fait la modélisation neuronale pour la corrélation des données d'ELV s'avère une alternative, fiable, facile et complémentaire aux méthodes conventionnelles du moins pour les personnes qui manquent de l'expérience dans le choix de la méthode conventionnelle la plus adaptée au problème en main.

Les conclusions relatives à la stratégie à adopter pour arriver au modèle neuronal avec une capacité de généralisation acceptable et une performance (en terme d'erreur) fixée a priori, sont comme suit :

- Cette étude confirme les résultats de travaux antérieurs indiquant que les règles heuristiques, pour le choix du nombre de couches cachées et du nombre de neurones par couche cachées, n'ont aucune crédibilité, du moins pour les réseaux de type feedforward. La règle la plus raisonnable est la règle d'essai et erreur en allant du réseau à structure simple (une seule couche cachée et un nombre faible de neurones) vers des structures à plusieurs couches cachées, en fixant comme objectif une bonne capacité de généralisation et une performance fixée.
- Nous confirmons aussi les résultats de la littérature qui suggèrent que l'algorithme d'apprentissage utilisant la régularisation Bayésienne a la tendance à donner des RN ayant une meilleure capacité de généralisation que les algorithmes de Levenberg-Marquardt, du gradient conjugués, et de quasi-Newton.
- Pour éviter le surapprentissage et réduire le temps de modélisation neuronale, il est vivement conseillé d'utiliser l'apprentissage atténué avec les algorithmes de Levenberg-Marquardt, gradient conjugués, quasi-Newton.
- Pour atténuer le problème de convergence vers les minimums locaux, il est conseillé de réaliser l'apprentissage du RN ayant une structure donnée avec plusieurs initialisations différentes des matrices des poids synaptiques.
- Enfin, du moins à partir des points énumérés ci-dessus, il est facile de constater pourquoi la modélisation neuronale, pour certains, relève plus de l'art que de la science.

# **CHAPITRE 5**

## **CONTRIBUTIONS A LA MODELISATION DE LA SOLUBILITE DE SOLUTES SOLIDES DANS LE DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE.**

## CHAPITRE 5

### CONTRIBUTIONS A LA MODELISATION DE LA SOLUBILITE DE SOLUTES SOLIDES DANS LE DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE.

#### 5.1 Introduction

La technologie des fluides supercritiques propose aujourd'hui au monde industriel en général et à l'industrie pharmaceutique en particulier, une vaste gamme de procédés dans des secteurs d'application très diversifiés. Ceci est expliqué par le nombre de plus en plus croissant de travaux publiés rapportant les mesures expérimentales de la solubilité des produits pharmaceutiques dans le  $CO_2$  supercritique ( $CO_2SC$ ) et leur modélisation dans le but de prédiction et/ou de corrélation. Ce chapitre rapporte les contributions réalisées dans ce travail pour la modélisation neuronale de la solubilité de produits pharmaceutiques (anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS), anti-HIV, anti-cancer et anti-cholestérol (statines)) dans le  $CO_2SC$ . Le choix de ces produits est motivé, principalement, par la disponibilité des données expérimentales. Pour les statines la recherche bibliographique montre qu'il n'y a pas de travaux publiés de modélisation de ces produits ni par les EdE ni par les RNA. Donc notre objectif était de réaliser et de comparer les différentes méthodes de modélisation de la solubilité de cinq statines (atorvastatine, fluvastatine, lovastatine, rosuvastatine et simvastatine) dans le  $CO_2SC$ . Pour les produits anti-HIV (Azodicarbonamide et 2-Phenyl-4H-1,3-benzoxazin-4-one) et les produits anti-cancer (5-fluorouracil et thymidine) leurs solubilités dans le  $CO_2SC$  n'ont été l'objet de modélisation ni par les EdE, ni par les modèles semi empiriques ni par les RNA. L'objectif était de réaliser la modélisation neuronale et la comparer avec la modélisation classique et d'étudier l'effet de regrouper plusieurs composés d'activités thérapeutiques différentes en un seul modèle neuronal, sur la qualité de corrélation des données expérimentales.

#### 5.2. Modélisation d'un système de quatre anti-inflammatoires non stéroïdiens

Le motif de cette étude de modélisation neuronale de la solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques et du choix de ce système d'anti-inflammatoires non stéroïdiens (Kétoprofène, Naproxène, Ibuprofène et Flurbiprofène) est l'étude effectuée par Coimbra et al. (2006a) pour la corrélation de la solubilité de ces composés pharmaceutiques dans le  $CO_2SC$  par les EdE cubiques. Cette dernière révèle la difficulté de corrélérer d'une manière directe, facile et précise les données expérimentales de solubilité de solutés solides dans le  $CO_2SC$ . La difficulté est manifestée, d'une part, par l'inexistence de modèle unique qui peut corrélérer, avec précision, ce type d'équilibre de phase pour tous les composés étudiés sur tout le domaine, de température et de pression, considéré et d'autre part, par la forte sensibilité de ce type de modélisation aux données des propriétés des

solutés solides (propriétés critiques, facteur acentrique et pression de sublimation). Par conséquent l'objectif de cette étude, qui a fait l'objet d'une communication internationale (Si-Moussa et al. (2008b)), était de présenter une alternative simple de modélisation neuronale et de concevoir, à partir des mêmes données de solubilité et de corps purs, un seul RNA pour corrélérer avec une meilleure précision les données de solubilité des ces anti-inflammatoires non stéroïdiens dans le CO<sub>2</sub>SC.

### **5.2.1. Modélisation par réseaux de neurones artificiels**

#### **5.2.1.1. Recueil et sélection des données**

Les données de mesures expérimentales de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques sont rapportées, généralement, dans la littérature par les variables intensives : la température, la pression et la solubilité exprimée soit en unité de masse de soluté solide soluble dans un volume de solution en équilibre avec le soluté solide pur soit en fraction molaire du soluté dans la phase supercritique. Il faut noter que les valeurs de la solubilité sont très faibles lorsqu'elles sont exprimées en fractions molaires. Pour les quatre solutés considérés, la source et le domaine des données utilisées pour la modélisation neuronale sont indiqués dans le tableau 5.1. Les données supplémentaires qui vont permettre le groupement des quatre composés en un seul modèle neuronal sont la température critique, la pression critique et le facteur acentrique des solutés solides. Bien que les données expérimentales de ces propriétés de corps purs ne soient pas toujours disponibles, elles peuvent être estimées par les méthodes de contributions de groupes comme ce fut le cas pour plusieurs composés considérés dans ce chapitre. Les propriétés de corps purs, des quatre AINS, utilisées pour la modélisation neuronale sont rassemblées dans le tableau 5.2. Comme on peut le constater, toutes ces propriétés ont été estimées par différentes méthodes de contribution de groupes. Pour la modélisation neuronale nous avons utilisé toutes les données (3 ensembles de données pour le flurbiprofène correspondants à différentes méthodes d'estimation des propriétés critiques et du facteur acentrique) utilisées par Coimbra et al. (2006a) pour la modélisation par les EdE cubiques afin de déterminer si la modélisation neuronale est sensible ou non aux méthodes d'estimation des propriétés de corps purs. Les structures chimiques des 4 molécules sont représentées sur la figure 5.1.

#### **5.2.1.2. Normalisation**

Les données de solubilité et de corps purs des variables sélectionnées ont été normalisées par l'équation de normalisation suivante :

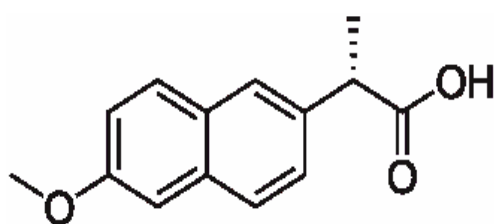
$$Valeur\ normalisée = \frac{2(Valeur\ réelle - Minimum)}{Maximum - Minimum} - 1 \quad (5.1)$$



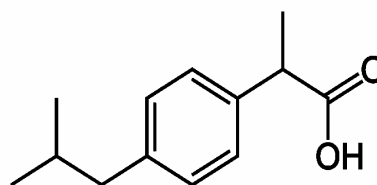
La fonction *premmx* de MATLAB réalise la normalisation selon l'équation 5.1, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction *postmmx*. Le tableau 5.3 donne les minimums et les maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des entrées et des sorties du RNA.

**Tableau 5.1:** Sources et domaines des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA du système de quatre AINS-CO<sub>2</sub>SC.

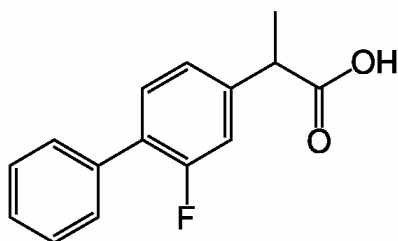
Binaire	T (K)	P (MPa)	$10^5 y_2$	N	Référence
CO <sub>2</sub> - Kétoprofène	313	9-25	0.39-9.15	7	Stassi et al. (2000)
	328	11-25	0.33-18.8	8	
CO <sub>2</sub> - Naproxène	313.1	8.96-19.31	0.2-2.43	6	Ting et al. (1993)
	323.1	10-19.31	0.19-2.91	6	
	333.1	12.41-19.31	0.7-3.18	6	
CO <sub>2</sub> - Ibuprofène	308.15	8-22	5.3- 441	15	Charoenchaitrakool et al. (2000)
	313.15	9.5-22	58.5- 649	6	
	318.15	8.5-17	3 - 584	8	
CO <sub>2</sub> - Flurbiprofène	303	8.9-24.5	2.17 - 8.337	11	Duarte et al. (2004)
	313	9.8-24.4	1.672 - 14.95	9	
	323	11.2-23.4	2.603 - 19.683	7	
Global	308.15-333.1	8-25	0.7 - 649	143	--



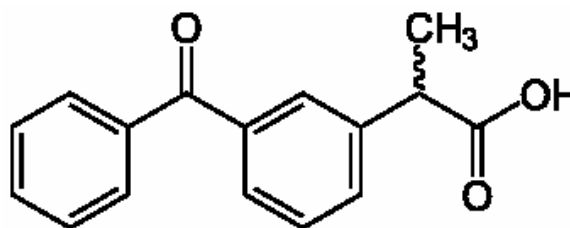
Naproxène C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>



Ibuprofène C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>



Flurbiprofène C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>FO<sub>2</sub>



Kétoprofène C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>

**Figure 5.1 :** Structures chimiques des molécules des AINS (Kétoprofène, Naproxène, Ibuprofène et Flurbiprofène)

**Tableau 5.2:** Propriétés des corps purs utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA du système de quatre AINS-CO<sub>2</sub>SC.

Composé	$T_c(K)$	$P_c(MPa)$	$\omega(-)$	Référence
Kétoprofène	1090.7 <sup>a</sup>	2.584 <sup>a</sup>	0.914 <sup>b</sup>	Coimbra et al. (2006a)
Naproxène	807.0 <sup>c</sup>	2.452 <sup>d</sup>	0.904 <sup>e</sup>	
Ibuprofène	749.7 <sup>d</sup>	2.330 <sup>d</sup>	0.819 <sup>d</sup>	
Flurbiprofène (ensemble 1)	987.0 <sup>f</sup>	2.500 <sup>f</sup>	0.933 <sup>g</sup>	
Flurbiprofène (ensemble 2)	830.4 <sup>h</sup>	2.401 <sup>h</sup>	0.967 <sup>h</sup>	
Flurbiprofène (ensemble 3)	830.4 <sup>h</sup>	2.401 <sup>h</sup>	0.671 <sup>g</sup>	

<sup>a</sup>Estimée par la méthode d'Ambrose, <sup>b</sup>Estimée par la méthode de Lee-Kesler, <sup>c</sup>Estimée par la méthode de Lydersen-Miller, <sup>d</sup>Estimée par la méthode de Lydersen, <sup>e</sup>Estimée par la méthode d'Edmister, <sup>f</sup>Estimée par la méthode de Joback, <sup>g</sup>Estimée par la méthode d'Ambrose-Walton  
<sup>h</sup>Estimée par la méthode de Constantinou-Gani du premier ordre.

**Tableau 5.3:** Minimums et maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données.

	$T(K)$	$P(MPa)$	$T_c(K)$	$P_c(MPa)$	$\omega(-)$	$\log(\gamma_2)$
Minimums	303.15	8.00	749.70	2.33	0.6710	-5.72125
Maximums	333.10	25.00	1090.70	2.584	0.9670	-2.16749

### 5.2.1.3. Choix des paramètres du réseau et apprentissage

La figure 5.2 montre le choix des variables d'entrée et de sortie du perceptron multicouches sélectionnées pour la modélisation neuronale de la solubilité du système de quatre AINS-CO<sub>2</sub>SC. La base des données du tableau 5.1, constituée de 143 points expérimentaux, est divisée, d'une manière identique à celle décrite dans le chapitre 4, en deux ensembles bien distribués sur l'espace de données, le premier de 96 points pour l'apprentissage et le deuxième de 47 points pour la validation. Après l'exécution du programme d'optimisation du RNA, on a obtenu le réseau ayant la topologie résumée dans le tableau 5.4. Les matrices des poids synaptiques et les vecteurs des biais, des trois couches cachées et de la couche de sortie, sont regroupés dans le tableau 5.5.

**Tableau 5.4:** Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de la solubilité des solutés solides du système de quatre AINS-CO<sub>2</sub>SC.

Type du réseau	FFNN-BP (Fonction <i>newff</i> de MATLAB)	
Couche	Nb. de neurones	Fonction d'activation
Couche Entrée	5	---
1 <sup>ère</sup> Couche Cachée	12	Sigmoïde Logarithmique (Fonction <i>logsig</i> de MATLAB)
2 <sup>ème</sup> Couche Cachée	4	Sigmoïde Logarithmique (Fonction <i>logsig</i> de MATLAB)
3 <sup>ème</sup> Couche Cachée	2	Sigmoïde Logarithmique (Fonction <i>logsig</i> de MATLAB)
Couche Sortie	1	Linéaire (Fonction <i>purelin</i> de MATLAB)
Algorithme d'apprentissage	BRBP utilisant l'optimisation de Levenberg-Marquardt. (Fonction <i>trainbr</i> de MATLAB)	

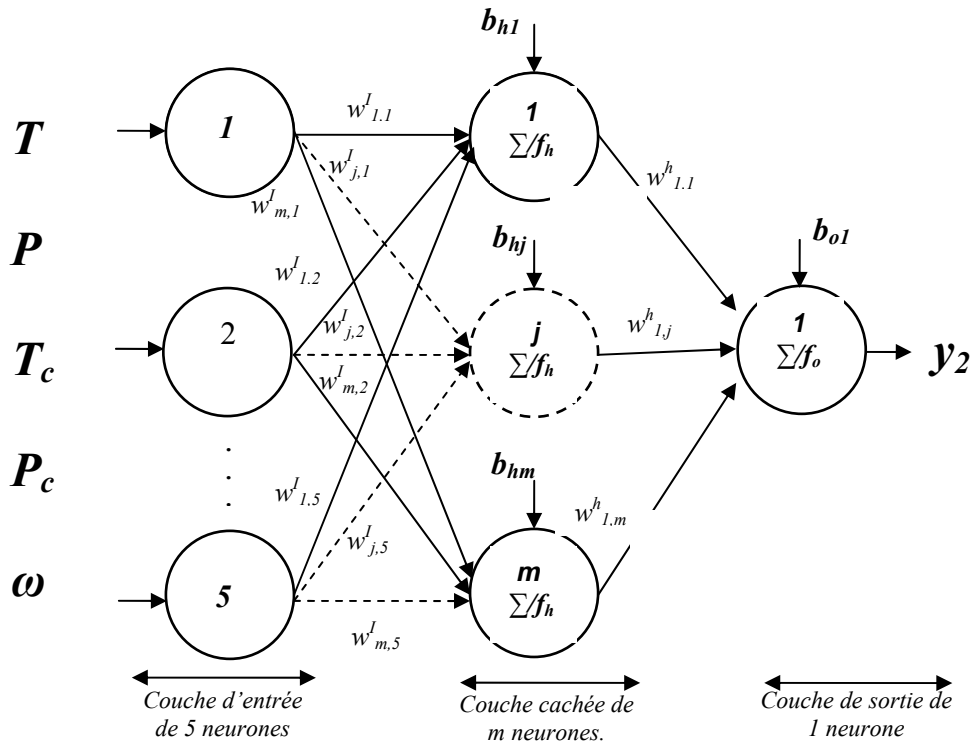


Figure 5.2: Perception multicouche pour la corrélation de la solubilité de solutés solides dans une phase supercritique.

Tableau 5.5: Matrices des poids synaptiques et vecteurs des biais du RNA optimisé pour le système de quatre AINS-CO<sub>2</sub>SC.

Connexions Entrée-Couche Cachée					
Poids					Biais
$w^l_{j1}$	$w^l_{j2}$	$w^l_{j3}$	$w^l_{j4}$	$w^l_{j5}$	$b_{h1j}$
-3.3606	6.991	-0.7009	0.7907	0.0456	3.9961
-1.8825	-0.5401	-0.2139	0.1357	0.0823	-0.0764
-0.5074	0.2671	0.2149	-0.6952	2.0763	0.5387
0.4396	-0.2043	-0.3255	-1.3379	-1.4265	-0.4474
0.5838	2.1873	-0.0038	0.4623	0.0886	1.2876
1.94	-0.7313	-0.0168	0.4348	0.6442	0.0689
-1.423	-1.0114	0.4881	0.2396	-0.4546	-0.1808
-1.8693	1.2538	-1.1039	0.1366	0.481	0.7783
1.0367	4.1942	-0.2585	-0.4531	-0.0141	0.7303
0.1326	-1.0672	-0.9362	-0.2834	0.0207	-0.0882
1.1861	2.3224	0.2362	0.8628	-0.0327	-0.4729
-0.5718	5.3033	-0.372	0.8002	0.0125	0.8542

Tableau 5.5: (suite)

Connexions 1 <sup>ère</sup> Couche Cachée – 2 <sup>ème</sup> Couche Cachée									
Poids									
$w^{h1}_{j1}$	$w^{h1}_{j2}$	$w^{h1}_{j3}$	$w^{h1}_{j4}$	$w^{h1}_{j5}$	$w^{h1}_{j6}$	$w^{h1}_{j7}$	$w^{h1}_{j8}$	$w^{h1}_{j9}$	$w^{h1}_{j10}$
-1.965	0.1399	-0.4733	-0.5851	2.126	-0.5577	0.567	0.9002	2.8681	-1.0242
6.8477	-1.121	-0.5676	-0.2922	1.6687	0.912	-1.1875	-0.3961	1.3827	-0.5537
0.9626	0.8234	-1.8511	-1.7467	1.3261	0.6908	-0.0108	0.42	-0.043	1.8542
1.7679	-0.9123	-0.1371	-0.065	-0.7064	0.8607	-0.311	-1.028	1.4103	-0.4164

Tableau 5.5: (suite)

Connexions 1 <sup>ère</sup> Couche cachée / 2 <sup>ème</sup> Couche cachée			Connexions 2 <sup>ème</sup> Couche cachée / 3 <sup>ème</sup> Couche cachée			Connexions 3 <sup>ème</sup> Couche cachée / Couche de sortie	
Poids		Biais	Poids		Biais	Poids	Biais
$w_{j11}^{h1}$	$w_{j12}^{h1}$	$b_{h2j}$	$w_{1j}^{h2}$	$w_{2j}^{h2}$	$b_{h3j}$	$w_{1j}^{h3}$	$b_{ok}$
1.0189	-0.0438	0.3211	-3.1936	1.869	-0.3422	3.9275	0.2616
0.1489	0.6719	0.1168	5.5852	1.6305			
0.8497	-1.0484	-1.6407	-1.0889	4.0294	-2.1663	3.9275	
0.6791	0.5472	0.5002	0.0307	-3.1458			

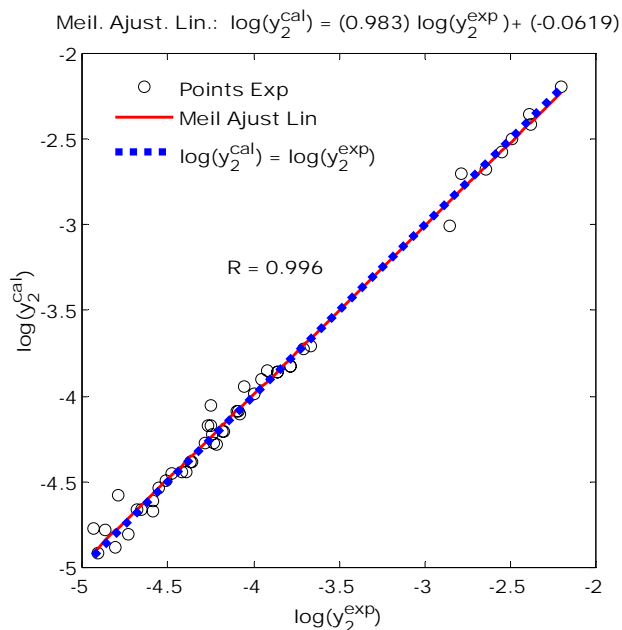


Figure 5.3 : Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour la phase de validation du système de quatre AINS-CO<sub>2</sub>SC.

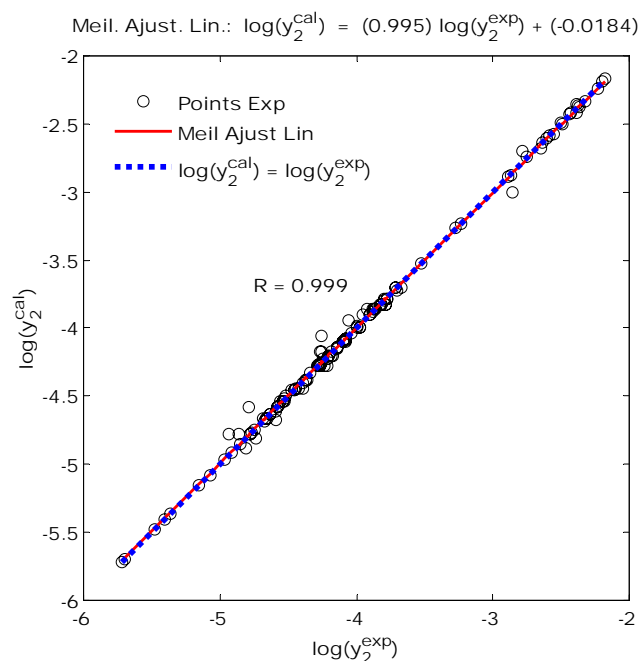


Figure 5.4 : Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de quatre AINS-CO<sub>2</sub>SC.

#### 5.2.1.4. Validation

Les points expérimentaux exclus de la phase d'apprentissage ont été utilisés pour tester la capacité du RNA à la généralisation. La courbe de régression linéaire de la sortie du RNA avec la cible est visualisée dans la figure 5.3. La juxtaposition de la première bissectrice et de la droite du meilleur ajustement linéaire de la sortie avec la cible ainsi que la distribution de points expérimentaux montrent l'excellent accord entre la solubilité calculée par le modèle neuronal et la solubilité expérimentale. La figure 5.4 montre le même calcul mais pour toute la base de données (143 points). Le tableau 5.6 récapitule les erreurs et les vecteurs de régression linéaire entre la solubilité prédite par le RNA optimisé et la solubilité expérimentale de toute la base de données par binaire du système de quatre AINS-CO<sub>2</sub>SC. Le tableau montre que l'ERAM (%) est comprise entre 2.72% pour l'ensemble 2 des données du binaire CO<sub>2</sub> (1) -Flurbiprofène (2) et 5.79% pour le binaire CO<sub>2</sub> (1) -Kétoprofène (2).

**Tableau 5.6:** Analyse statistique des erreurs et des vecteurs de régression linéaire entre la solubilité prédite par le RNA et la solubilité expérimentale de toute la base de données par binaire du système de quatre AINS-CO<sub>2</sub>SC.

	CO <sub>2</sub> (1) - Kétoprofène(2)	CO <sub>2</sub> (1) - Naproxen(2)	CO <sub>2</sub> (1) - Ibuprofène (2)	CO <sub>2</sub> (1) - Flurbiprofène(2) (ensemble1)	CO <sub>2</sub> (1) - Flurbiprofène(2) (ensemble2)	CO <sub>2</sub> (1) - Flurbiprofène(2) (ensemble3)
N	15	18	29	27	27	27
ERAM (%)	5.7877	3.2799	4.7872	5.7248	2.7202	3.2715
MaxERA	0.3615	0.2064	0.4207	0.3807	0.1575	0.1920
EAM (%)	0.0004	0.0001	0.0093	0.0004	0.0002	0.0003
10 <sup>3</sup> .MaxEA	0.0317	0.0028	0.4186	0.0208	0.0161	0.0153
10 <sup>3</sup> .REQM	0.0087	0.0011	0.1448	0.0067	0.0043	0.0046
$\alpha$	0.9692	1.0117	1.0072	0.9657	0.9796	0.9836
10 <sup>4</sup> . $\beta$	0.0363	-0.0044	-0.2737	0.0364	0.0128	0.0083
R <sup>2</sup>	0.9886	0.9935	0.9972	0.9909	0.9963	0.9956

Le vecteur de régression linéaire de la solubilité prédite par le RNA optimisé et la solubilité expérimentale est très proche de l'idéal pour tous les binaires. Pour le mélange CO<sub>2</sub> (1) – Flurbiprofène (2) les résultats des trois ensembles de données, qui correspondent aux données du corps pur prédites par différentes méthodes de contribution de groupe, montrent que contrairement aux EdE, la modélisation neuronale n'est pas aussi sensible aux valeurs des propriétés critiques. Ceci est illustré davantage par les figures 5.5 à 5.7 où il est montré une comparaison graphique entre les isothermes de solubilités expérimentales et les isothermes de solubilités calculées par le RNA pour les trois ensembles de données.

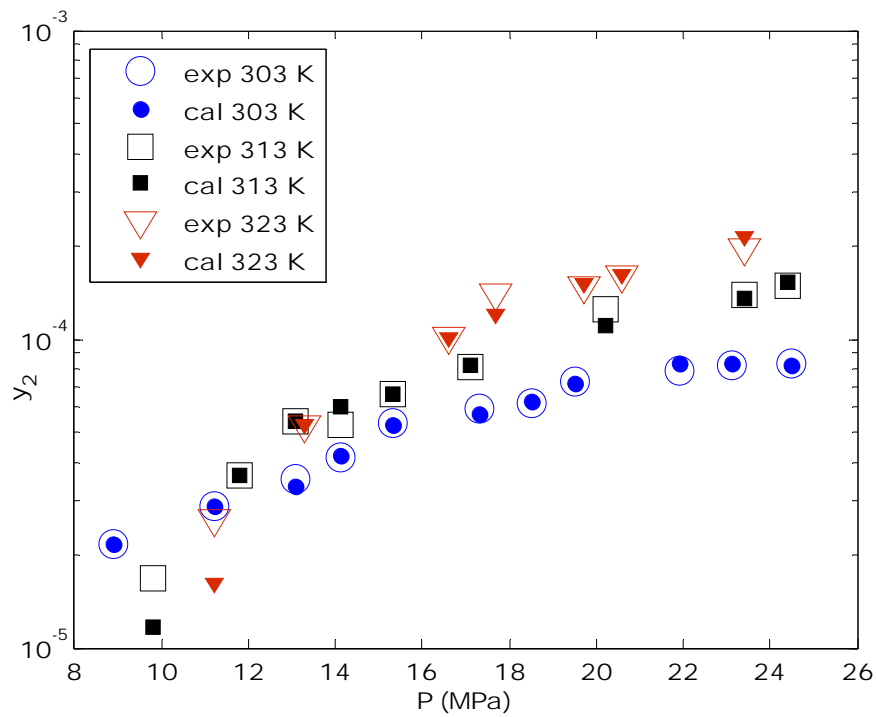


Figure 5.5: Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Duarte et al. (2004)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Flurbiprofène (ensemble 1) -CO<sub>2</sub>SC.

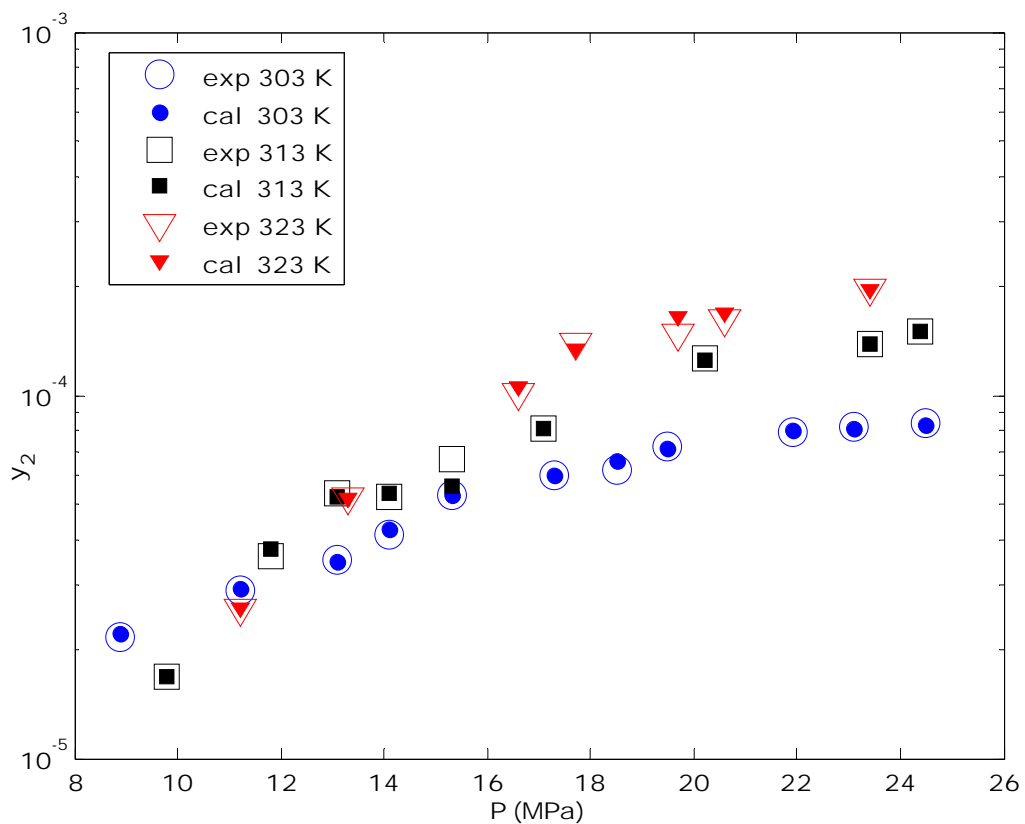
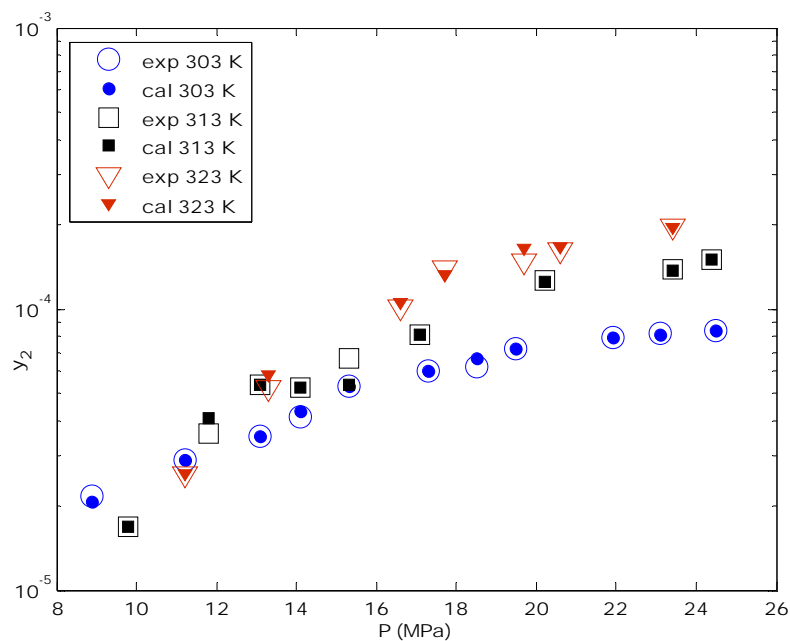
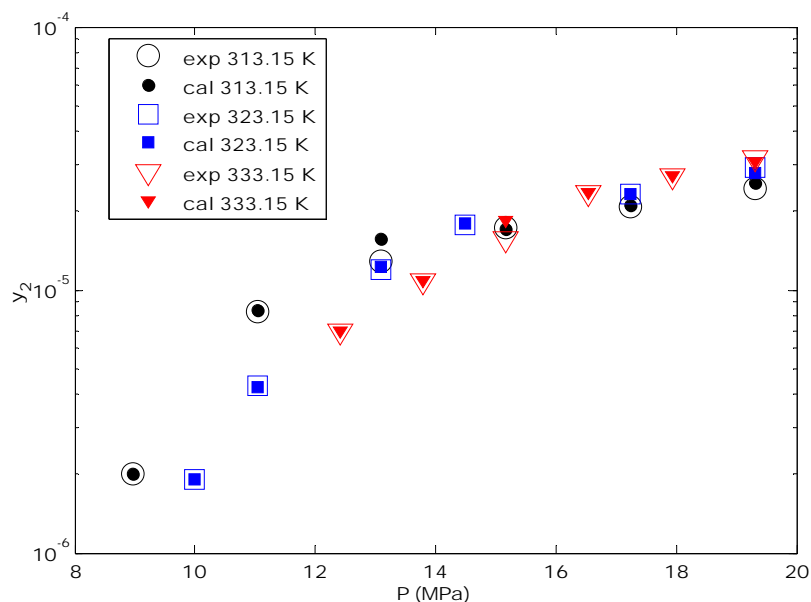


Figure 5.6: Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Duarte et al. (2004)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Flurbiprofène (ensemble 2) -CO<sub>2</sub>SC.

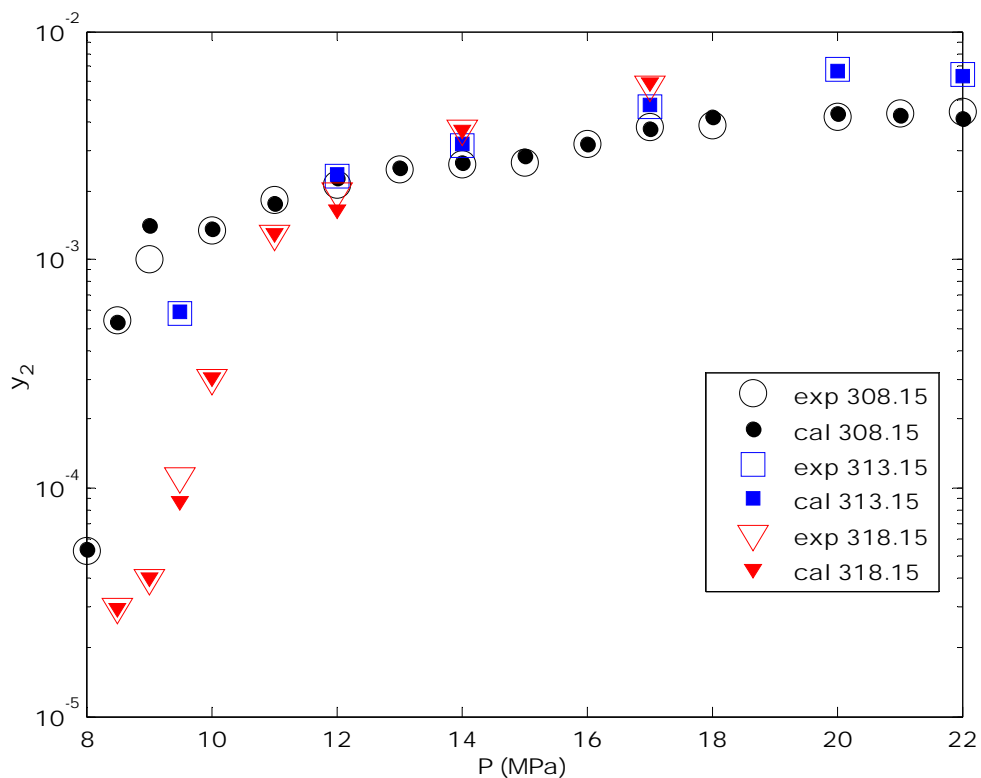


**Figure 5.7:** Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Duarte et al. (2004)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Flurbiprofène (ensemble 3) -CO<sub>2</sub>SC.

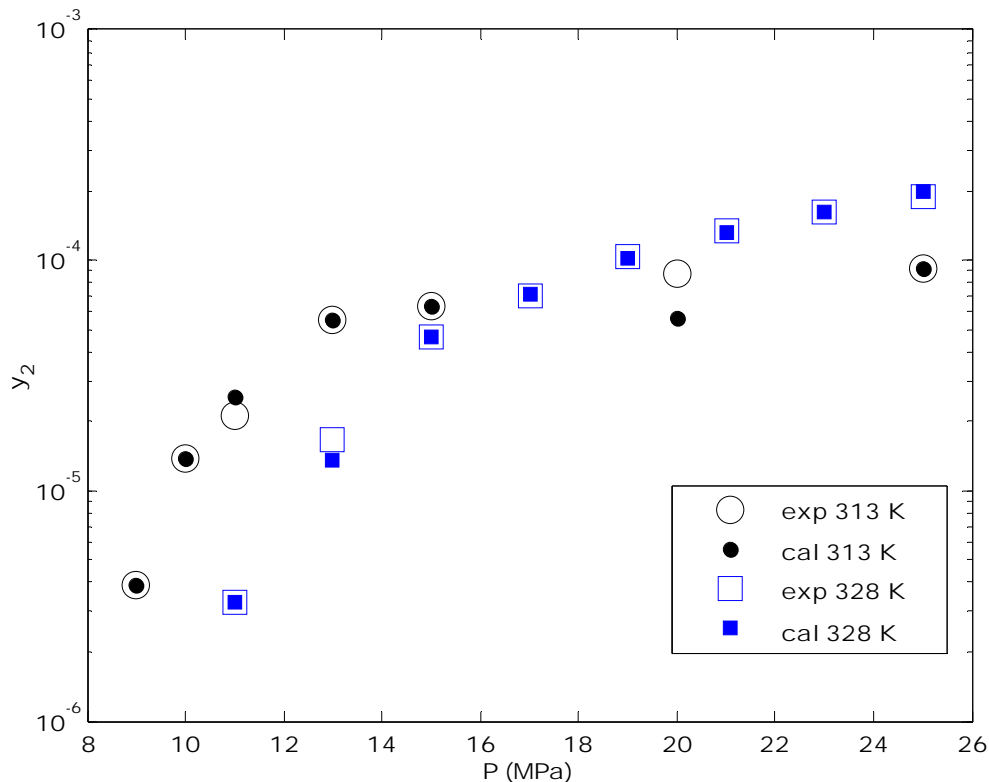
Les figures 5.8, 5.9 et 5.10 montrent une comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales et celles calculées par le RNA optimisé respectivement du Naproxène, Ibuprofène et Ketoprofène. On remarque bien la superposition des symboles pleins (solubilités calculées par le modèle de RNA) et de symboles vides (expérience) pour pratiquement tous les points.



**Figure 5.8:** Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Ting et al. (1993)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Naproxène -CO<sub>2</sub>SC.



**Figure 5.9:** Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Charoenchaitrakool et al. (2000)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Ibuprofène -CO<sub>2</sub>SC.



**Figure 5.10:** Comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales (Stassi et al. (2000)) et celles calculées par le RNA optimisé du binaire Kétoprofène -CO<sub>2</sub>SC.



### 5.2.2. Comparaison avec la modélisation par équations d'état

Les données expérimentales de la solubilité des quatre AINS dans le CO<sub>2</sub>SC ont été corrélées par plusieurs auteurs en utilisant différentes EdE cubiques combinées avec différentes règles de mélange. Le tableau 5.7 montre une comparaison entre les meilleures ERAM (%) obtenues par quelques EdE cubiques et celles obtenues par le RNA optimisé pour les trois ensembles de données de la solubilité du Flurbiprofène dans le CO<sub>2</sub>SC. Il faut remarquer dans ce tableau que pour un ensemble donné (des propriétés critiques et facteur acentrique estimés par une méthode donnée) les performances d'une EdE varient d'une isotherme à une autre. Il est clair aussi que la performance des RNA n'est pas aussi sensible aux propriétés critiques et facteur acentrique que les EdE.

**Tableau 5.7:** Comparaison entre les meilleures ERAM (%) obtenues par quelques EdE cubiques et celles obtenues par le RNA optimisé pour les trois ensembles de données de la solubilité du Flurbiprofène dans le CO<sub>2</sub>SC

	T(K)	ERAM (%) ensemble 1	ERAM (%) ensemble 2	ERAM (%) ensemble 3
RNA	303.15	2.32	1.81	1.84
	313.15	7.05	3.11	3.84
	323.15	9.37	3.64	4.79
Coimbra et al.(2006a)	303.15	6.61 <sup>a</sup>	5.97 <sup>a</sup>	5.49 <sup>b</sup>
	313.15	15.01 <sup>a</sup>	6.83 <sup>c</sup>	5.16 <sup>a</sup>
	323.15	12.24 <sup>c</sup>	6.46 <sup>d</sup>	3.25 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>PR-vdW2, <sup>b</sup>SRK-vdW2, <sup>c</sup>PTV-PGR, <sup>d</sup>PTV-vdW2.

Le tableau 5.7bis rapporte une comparaison entre les meilleures ERAM (%) obtenues par quelques EdE cubiques et celles obtenues par le RNA optimisé pour les trois isothermes de solubilité du Naproxène dans le CO<sub>2</sub>SC. Dans ce cas aussi on note la supériorité globale de la performance du modèle neuronal par rapport aux EdE cubiques.

**Tableau 5.7bis:** Comparaison entre les meilleures ERAM (%) obtenues par quelques EdE cubiques et celles obtenues par le RNA optimisé pour la solubilité du Naproxène dans le CO<sub>2</sub>SC.

	T(K)	ERAM (%)
RNA	313.1	4.76
	323.1	1.37
	333.1	3.70
Coimbra et al.(2006a)	313.1	3.92 <sup>a</sup>
Ting et al. (1993)	323.1	<b>13.2<sup>b</sup></b>
Ting et al. (1993)	333.1	<b>9.2<sup>b</sup></b>

<sup>a</sup>PR-MPR, <sup>b</sup>SRK-vdW1.

Les tableaux 5.8 et 5.9 montrent la comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales et celles calculées par le modèle de RNA pour l'Ibuprofène et le Kétoprofène respectivement.

**Tableau 5.8:** Comparaison entre les meilleures ERAM (%) obtenues par quelques EdE cubiques et celles obtenues par le RNA optimisé pour la solubilité de l'Ibuprofène dans le CO<sub>2</sub>SC.

	T(K)	ERAM (%)
RNA	308.15	5.57
	313.15	1.58
	328.15	5.72
Charoenchaitrakool et al. (2000)	308.15	12.6 <sup>b</sup>
Coimbra et al.(2006a)	313.15	4.21 <sup>a</sup>
Charoenchaitrakool et al. (2000)	318.15	32 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>PR-vdW2, <sup>b</sup>PR-vdW1.

**Tableau 5.9:** Comparaison entre les meilleures ERAM (%) obtenues par quelques EdE cubiques et celles obtenues par le RNA optimisé pour la solubilité du Kétoprofène dans le CO<sub>2</sub>SC

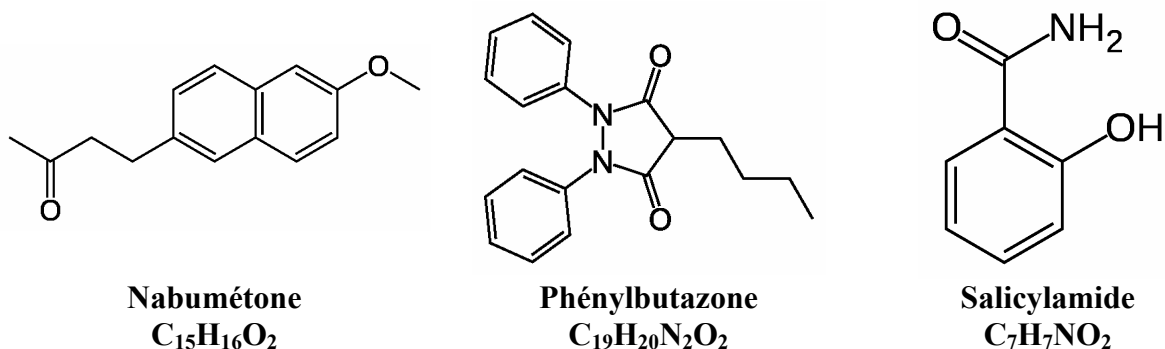
	T(K)	ERAM (%)
RNA	313 K	8.37
	328 K	3.53
Coimbra et al.(2006a)	313 K	<b>8.30<sup>a</sup></b>

<sup>a</sup>SRK-vdW2

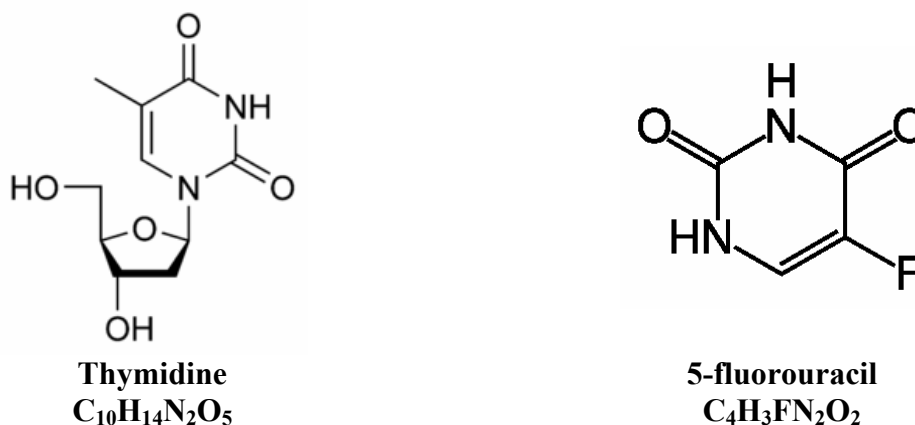
### 5.3. Modélisation d'un système de onze composés pharmaceutiques de différents effets thérapeutiques

Dans cette étude nous avons augmenté la taille de la base de données de solubilité de solutés solides dans le CO<sub>2</sub>SC en ajoutant au système des quatre AINS de l'étude antérieure trois autres AINS (Nabumétone, Phénylbutazone et Salicylamide), deux composés de la famille des anti-cancers (Thymidine et 5-fluorouracil) et deux composés de la famille des anti-HIV (Azodicarbonamide et 2-Phenyl-4H-1,3-benzoxazin-one). Le choix est dicté essentiellement par la disponibilité des données expérimentales récentes dont certaines, au meilleur de notre connaissance, n'ont fait l'objet d'aucune modélisation. Les figures 5.11 à 5.13 montrent les structures chimiques de ces composés.

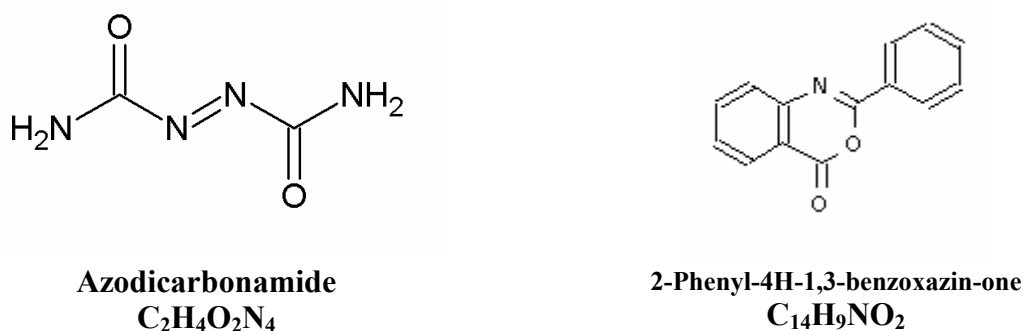
Notre objectif est l'étude de l'effet de la taille de la base de données et la nature des solutés solides considérés sur la modélisation neuronale et la comparaison de ses résultats avec ceux de la modélisation par certains des plus populaires modèles semi empiriques basés sur la densité du solvant que nous avons passé en revue dans le premier chapitre. Les résultats de cette étude ont été présentés au 9<sup>ème</sup> symposium international sur les fluides supercritiques ISSF2009 à Arcachon, France (Si-Moussa et al. (2009a)).



**Figure 5.11** : Structures chimiques des molécules des AINS (Nabumétone, Phénylbutazone et Salicylamide).



**Figure 5.12** : Structures chimiques des molécules des anti-cancers (Thymidine et 5-fluorouracil)



**Figure 5.13** : Structures chimiques des molécules anti-HIV (Azodicarbonamide et 2-Phenyl-4H-1,3-benzoxazin-one).

### 5.3.1. Modélisation neuronale

#### 5.3.1.1. Recueil et sélection des données

Les domaines et les sources des données de solubilité des onze composés dans le  $CO_2SC$  utilisées pour la modélisation par RNA et par les modèles semi empiriques de Chrastil (CH), Kumar et Johnston (KJ), Bartle et al. (BR) et Mendez-Santiago et Teja (MT) sont rassemblés dans le tableau 5.10

**Tableau 5.10:** Sources et domaines des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC.

Système	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	10 <sup>4</sup> <i>y</i> <sub>2</sub>	N	Référence
CO <sub>2</sub> + Flurbiprofène	303	8.9-24.5	21.70-83.37	11	Duarte et al. (2004)
	313	9.8-24.4	16.72-149.5	9	
	323	11.2-23.4	26.03-196.83	7	
CO <sub>2</sub> + Ibuprofène	313	12.12-23.10	0.21-0.77	9	Charenchaitruakool et al. (2000)
CO <sub>2</sub> + Kétoprofène	313	9-25	0.039-0.915	7	Stassi et al. (2000)
	328	11-25	0.033-1.88	8	
CO <sub>2</sub> + Nabumétone	308.2	10-22	5.56-16.0	7	Su et Chen (2008)
	318.2	10-22	2.34-21.4	7	
	328.2	10-22	0.393-26.8	7	
CO <sub>2</sub> + Naproxène	313	8.96-19.31	20-24.3	6	Ting et al. (1993)
	323.1	10-19.31	1.9-29.1	6	
	333.1	12.41-19.31	7-31.8	6	
CO <sub>2</sub> + Phénylbutazone	308.2	10-22	5.51-19.4	7	Su et Chen (2008)
	318.2	10-22	1.60-22.3	7	
	328.2	10-22	0.199-26.5	7	
CO <sub>2</sub> + Salicylamide	303.2	10.2-22	0.557-1.16	7	Su et Chen (2008)
	318.2	10.1-22	0.284-1.59	7	
	328.2	10.0-22.0	0.085-2.10	7	
CO <sub>2</sub> + 5-fluorouracil	308	12.5-25.0	0.038-0.073	6	Suleiman et al. (2005)
	318	12.5-25.0	0.058-0.090	6	
	328	12.5-25.0	0.094-0.146	6	
CO <sub>2</sub> + Thymidine	308	10-30	0.012-0.074	9	Suleiman et al. (2005)
	318	10-30	0.027-0.072	7	
	328	10-30	0.03-0.08	9	
CO <sub>2</sub> + Azodicarbonamide	308	10.0-30.0	0.09-0.26	9	Suleiman et al. (2005)
	318	10.0-30.0	0.08-0.18	9	
	328	10.0-30.0	0.11-0.20	8	
CO <sub>2</sub> + 2-Phenyl-4H-1.3-benzoxazin-one	308	10.0-30.0	0.8-3.8	9	Suleiman et al. (2005)
	318	10.0-30.0	0.8-4.5	9	
	328	10.0-30.0	1.2-4.5	8	
Global	303-333.1	8.9-30	0.012-196.83	227	---

Les propriétés des corps purs (température critique, pression critique et facteur acentrique) des onze solutés solides, rassemblées dans le tableau 5.11, ont été estimées par les méthodes de contribution de groupes en utilisant le programme "Phase Equilibria, V2.9.9a PE, 2002" développé par Pfohl et al. (1998).

### 5.3.1.2. Normalisation

Les données de solubilité et de corps purs des variables sélectionnées ont été normalisées par l'équation 5.1.

**Tableau 5.11 :** Propriétés des corps purs du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC calculées par le programme PE (Pfohl et al. (1998))

Composé	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$
Flurbiprofène	957.43	2.710	0.9312
Ibuprofène	891.21	2.391	0.8512
Kétoprofène	1069.64	2.638	1.0768
Nabumétone	897.40	2.343	0.7998
Naproxène	975.74	2.668	0.9868
Phénylbutazone	1040.76	2.139	1.1581
Salicylamide	841.84	6.009	0.817
5-fluorouracil	740.57	5.757	0.5353
Thymidine	1086.09	4.504	1.6383
Azodicarbonamide	895.58	4.877	0.8952
2-Phenyl-4H-1.3-benzoxazin-one	1020.75	3.518	0.7685

### 5.3.1.3. Choix des paramètres du réseau et apprentissage

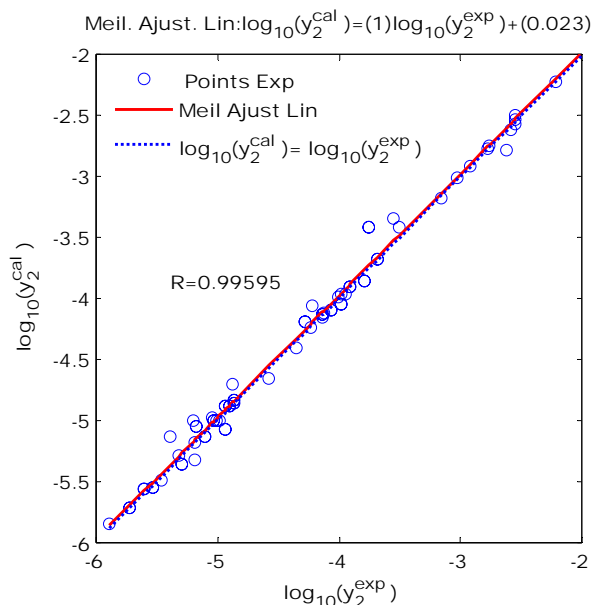
Le choix des variables d'entrée et de sortie du perceptron multicouches sélectionné pour la modélisation neuronale de la solubilité du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC est identique à celui du système AINS-CO<sub>2</sub>SC (figure 5.2). La base des données du tableau 5.10, constituée de 227 points expérimentaux, est divisée d'une manière similaire à celle décrite dans le chapitre 4 (2/3 pour l'apprentissage et 1/3 pour la validation) en deux ensembles bien distribués sur l'espace de données, le premier de 152 points pour l'apprentissage et le deuxième de 74 points pour la validation. L'exécution du programme d'optimisation du RNA a donné le réseau avec la topologie résumée dans le tableau 5.12. Les matrices des poids synaptiques et les vecteurs des biais des trois couches cachées et de la couche de sortie sont donnés en Annexe A2.

**Tableau 5.12:** Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de la solubilité des solutés solides du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC.

Type du réseau	FFNN-BP (Fonction <i>newff</i> de MATLAB)	
Couche	Nb. de neurones	Fonction d'activation
Couche d'entrée	5	---
1 <sup>ère</sup> Couche cachée	24	Sigmoïde Logarithmique (Fonction <i>logsig</i> de MATLAB)
2 <sup>ème</sup> Couche cachée	14	Sigmoïde Logarithmique (Fonction <i>logsig</i> de MATLAB)
3 <sup>ème</sup> Couche cachée	9	Sigmoïde Logarithmique (Fonction <i>logsig</i> de MATLAB)
Couche de sortie	1	Linéaire (Fonction <i>purelin</i> de MATLAB)
Algorithme d'apprentissage	BRBP utilisant l'optimisation de Levenberg-Marquardt. (Fonction <i>trainbr</i> de MATLAB)	

### 5.3.1.4. Validation

La figure 5.14 résume la capacité de généralisation du RNA optimisé à travers le vecteur de régression linéaire [1.003 ; 0.0225 ; 0.99595] est des point bien distribués sur la première bissectrice.



**Figure 5.14 :** Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour la phase de validation du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC.

### 5.3.2. Modélisation par les modèles semi empiriques

Dans ce travail nous avons choisi les quatre modèles les plus cités dans la littérature parmi les modèles semi empiriques qui expriment la solubilité du soluté solide dans un fluide supercritique comme fonction de la densité (masse volumique) du solvant. La description des fondements théoriques et empiriques du développement de ce type de modélisation a été donnée dans le premier chapitre. Nous rappelons ici uniquement les équations des modèles utilisés dans cette étude :

- Le modèle de Chrastil

$$\ln y_2 = a_0 + a_1 \ln \rho_1 + \frac{a_2}{T} \quad (5.2)$$

- Le modèle de Kumar et Johnston

$$\ln y_2 = a_0 + a_1 \rho_1 + \frac{a_2}{T} \quad (5.3)$$

- Le modèle de Bartle et al.

$$\ln \frac{y_2 P}{P^{ref}} = a_0 + a_1 (\rho_1 - \rho_1^{ref}) + \frac{a_2}{T} \quad (5.4)$$

- Le modèle de Mendez-Santiago et Teja

$$T \ln y_2 P = a_0 + a_1 \rho_1 + a_2 T \quad (5.5)$$

Les constantes  $a_0, a_1$  et  $a_2$  sont les paramètres ajustables spécifiques à chaque modèle.  $\rho_1$  est la densité du solvant ( $CO_2$ ) et  $\rho_1^{ref}$  une densité de référence égale à  $700 \text{ kg/m}^3$ .  $P^{ref}$  est une pression de référence égale à 1 bar. Dans ce travail nous avons utilisé les données de densité de  $CO_2$  publiées avec les données de solubilité. Dans le cas où ces données ne figurent pas avec les données de solubilité, nous avons utilisé l'EdE BACK implantée dans le programme PE (Pfohl et al. (1998)) pour calculer la densité de  $CO_2$  supercritique à température et pression données. Pour l'ajustement des paramètres  $a_0, a_1$  et  $a_2$  nous avons utilisé la fonction *lsqcurvefit* de MATLAB et activation, en option de calcul, de l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

### **5.3.3. Comparaison**

Les résultats de corrélation des données de solubilité expérimentales des onze composés par les modèles semi empiriques sont rassemblés dans le tableau 5.13. Ce dernier montre aussi une comparaison entre les ERAM(%) obtenues par ces modèles et celles obtenues par le modèle neuronal optimisé. On constate qu'à l'exception du mélange  $CO_2$  –Azodicarbonamide, où la qualité de corrélation du modèle de BR est la meilleure, la représentation des données de solubilité par le modèle neuronal pour les autres solutés est largement supérieure. En outre, le tableau 5.13 montre qu'aucun des modèles semi empiriques ne pourrait corrélérer les données des onze systèmes mieux que les autres modèles, bien que globalement la performance du modèle de Chrastil soit légèrement meilleure que celles des trois autres modèles. Cette constatation est plus claire dans les figures 5.15 à 5.19 qui montrent la qualité de corrélation de chaque modèle pour toute la base de données sous forme de courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale.

Les figures 5.20 à 5.22 montrent trois exemples de comparaison entre les cinq modèles pour la corrélation de trois isothermes de solubilité, respectivement, pour les mélanges  $CO_2$  (1)-Nabumétone (2) à 328K,  $CO_2$  (1)-Phénylbutazone (2) à 328K et  $CO_2$  (1)-Azodicarbonamide (2) à 318K.

**Tableau 5.13 :** Résultats de l'ajustement des paramètres des modèles basé sur la densité du solvant et comparaison des ERAM (%) obtenues par ces modèles et celles obtenues par les RNA pour le système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC.

Modèle	$a_0$	$a_1$	$a_2$	ERAM (%) modèle basé sur la densité	ERAM (%) RNA
<b>Flurbiprofène</b>					<b><u>6.49</u></b>
BR	2.7526E+01	1.0671E-02	-1.0315E+04	12.82	
CH	-1.9830E+01	5.2363E+00	-7.7087E+03	10.24	
KJ	1.0780E+01	7.4640E-03	-8.2135E+03	6.97	
MT	-1.3175E+04	3.3701E+00	2.9104E+01	11.89	
<b>Ibuprofène</b>					<b><u>1.73</u></b>
BR	-6.5768E-01	6.6292E-03	-5.4019E-05	30.14	
CH	-1.6923E+01	5.8163E+00	-8.5969E+03	11.39	
KJ	2.2156E+01	1.0366E-02	-1.1232E+04	22.47	
MT	-1.3920E+04	3.7696E+00	3.4430E+01	13.67	
<b>Kétoprofène</b>					<b><u>6.01</u></b>
BR	-4.0137E+00	5.5581E-03	-5.3601E-06	39.75	
CH	-3.0875E+01	5.8828E+00	-5.6664E+03	10.91	
KJ	1.6176E+00	9.2297E-03	-5.8369E+03	15.75	
MT	-1.0460E+04	3.6947E+00	1.9462E+01	13.82	
<b>Nabumétone</b>					<b><u>1.54</u></b>
BR	2.4115E+01	9.9668E-03	-8.2611E+03	17.41	
CH	-1.9500E+01	4.6304E+00	-5.6116E+03	10.70	
KJ	6.3620E+00	7.7159E-03	-5.9409E+03	23.77	
MT	-1.0346E+04	3.1900E+00	2.3631E+01	19.54	
<b>Naproxène</b>					<b><u>2.70</u></b>
BR	1.7873E+01	8.6156E-03	-7.6926E+03	5.39	
CH	-2.0619E+01	4.0480E+00	-5.4406E+03	6.55	
KJ	3.0106E+00	6.8535E-03	-6.0714E+03	4.36	
MT	-9.5380E+03	2.7644E+00	1.7583E+01	5.31	
<b>Phénylbutazone</b>					<b><u>3.95</u></b>
BR	-1.0477E+00	4.7174E-03	-4.5882E-01	29.77	
CH	-2.5791E+01	5.2341E+00	-4.8725E+03	11.08	
KJ	2.3562E+00	8.6974E-03	-4.8956E+03	27.38	
MT	-1.0052E+04	3.5495E+00	2.1882E+01	22.81	
<b>Salicylamide</b>					<b><u>3.32</u></b>
BR	-3.2612E+00	1.3442E-03	-2.0280E-01	26.53	
CH	-1.5226E+01	3.4555E+00	-5.3026E+03	7.72	
KJ	4.7340E+00	5.8872E-03	-5.7876E+03	16.46	
MT	-9.5180E+03	2.5702E+00	1.9968E+01	12.71	
<b>5-fluorouracil</b>					<b><u>3.34</u></b>
BR	-4.9093E+00	-3.5493E-04	-7.6025E+00	5.76	
CH	-1.3879E+01	2.0556E+00	-3.7399E+03	8.71	
KJ	-2.0469E+00	2.5239E-03	-3.7768E+03	8.51	
MT	-5.5464E+03	2.0592E+00	5.4204E+00	8.75	
<b>Thymidine</b>					<b><u>5.18</u></b>
BR	-6.0614E+00	3.7032E-04	-2.4925E+00	10.65	
CH	-1.8317E+01	2.3427E+00	-3.2308E+03	27.20	
KJ	-4.6161E+00	3.0593E-03	-3.3927E+03	26.83	
MT	-4.9507E+03	2.1433E+00	2.4318E+00	28.24	



Tableau 5.13 : (Suite)

<b>Azodicarbonamide</b>					4.83
BR	-4.3401E+00	-1.8112E-04	-1.3930E-01	<b>3.20</b>	
CH	-2.8955E+01	2.1628E+00	9.8414E+02	15.86	
KJ	-1.6509E+01	2.7422E-03	9.2084E+02	14.97	
MT	-7.7247E+02	2.0721E+00	-9.1123E+00	17.17	
<b>2-Phenyl-4H-1.3-benzoxazin-one</b>					<b>6.02</b>
BR	4.4339E+00	8.3737E-03	-2.9446E+03	32.47	
CH	-2.4482E+01	3.5650E+00	-2.6697E+03	31.89	
KJ	-3.7997E+00	4.5807E-03	-2.8439E+03	30.78	
MT	-4.9634E+03	2.6674E+00	4.9094E+00	33.21	
<b>Global</b>					<b>4.35</b>
BR				19.27	
CH				14.52	
KJ				18.57	
MT				17.61	

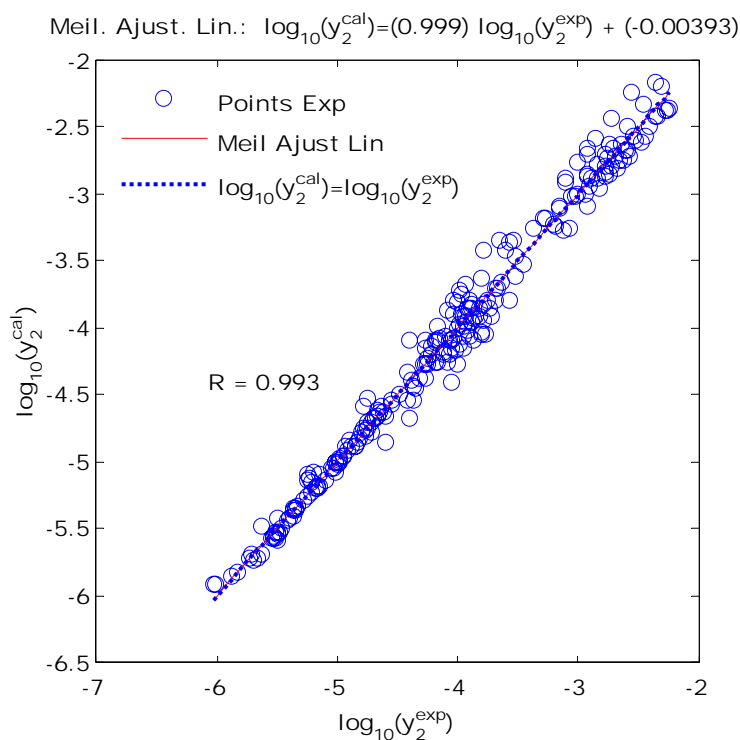
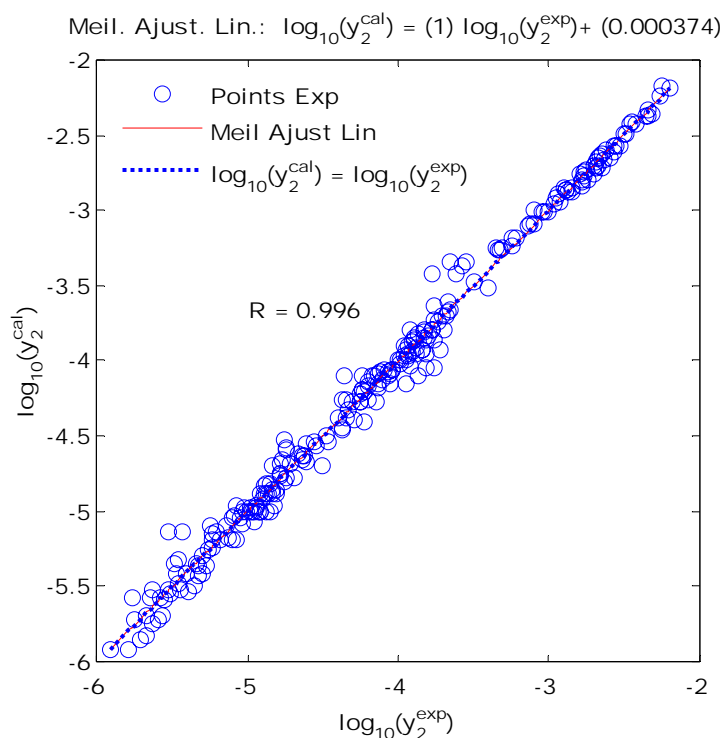
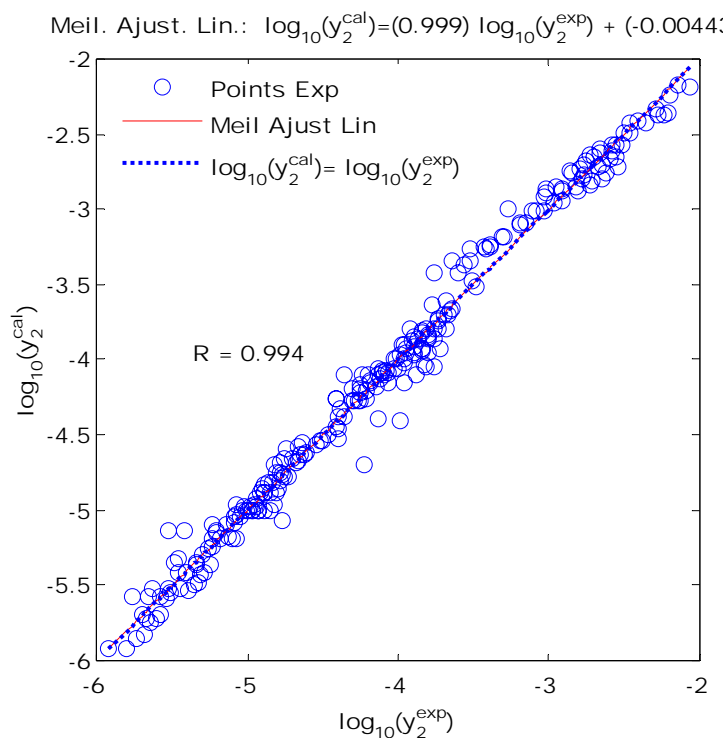


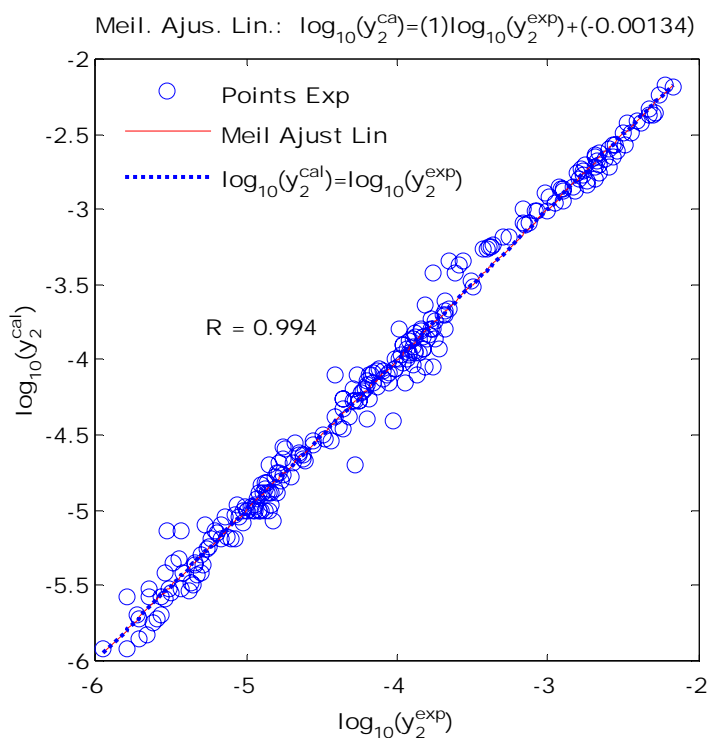
Figure 5.15 : Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le modèle de BR avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC.



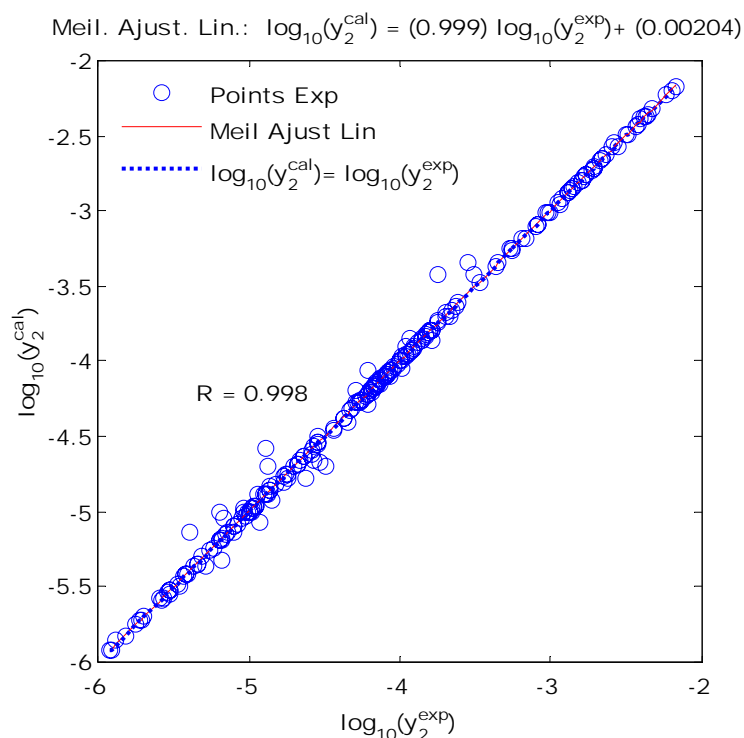
**Figure 5.16 :** Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le modèle de CH avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC.



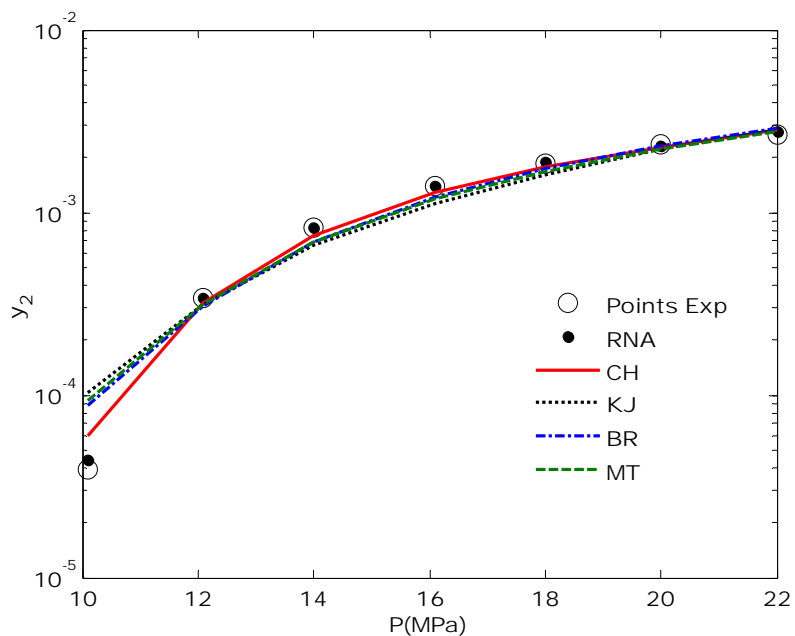
**Figure 5.17 :** Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le modèle de KJ avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC.



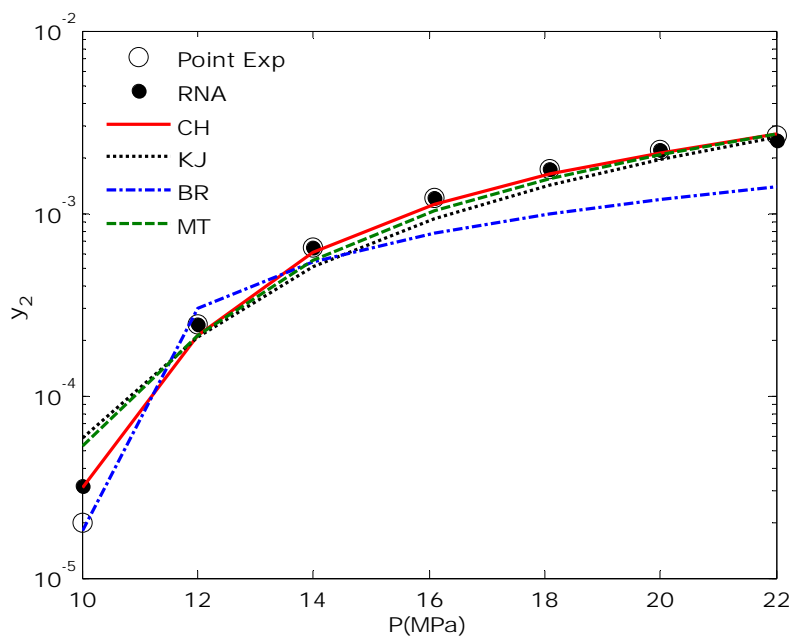
**Figure 5.18 :** Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le modèle de MT avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC.



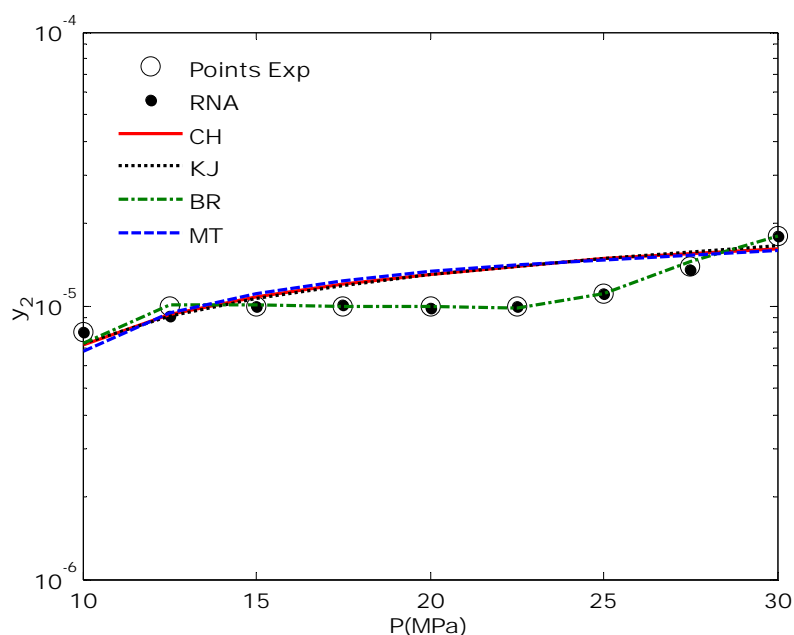
**Figure 5.19 :** Courbe de régression linéaire du logarithme décimal de la solubilité calculée par le modèle de RNA optimisé avec le logarithme décimal de la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC.



**Figure 5.20 :** Comparaison entre l'isotherme de solubilité expérimentale et celles calculées par le modèle de RNA et les modèles à base de densité du solvant du binaire CO<sub>2</sub>(1)-Nabumétone(2) à 328K.



**Figure 5.21 :** Comparaison entre l'isotherme de solubilité expérimentale et celles calculées par le modèle de RNA et les modèles à base de densité du solvant du binaire CO<sub>2</sub>(1)-Phenylbutazone(2) à 328K.



**Figure 5.22 :** Comparaison entre l'isotherme de solubilité expérimentale et celles calculées par le modèle de RNA et les modèles à base de densité du solvant du binaire CO<sub>2</sub>(1)-Azodicarbonamide(2) à 318K.

#### 5.4. Modélisation d'un système de cinq statines

Vu leurs importances pour les procédés de fluides supercritiques, des données expérimentales de la solubilité de cinq statines (atorvastatine (AV), fluvastatine (FV), lovastatine (LV), rosuvastatine (RV) et simvastatine (SV)) dans le CO<sub>2</sub>SC ont été mesurées et publiées récemment par Hojjati et al. (2007). En raison de la complexité de la structure chimique de ces molécules (figure 5.23), les données ont été corrélées seulement par les modèles semi empirique de CH, KJ, MT et BR dont la précision est inférieure au niveau requis. Notre objectif dans cette étude est d'appliquer la modélisation neuronale développée dans ce travail et la comparer avec les EdE et les modèles semi empiriques.

##### 5.4.1. Modélisation neuronale

###### 5.4.1.1. Recueil et sélection des données

La solubilité des cinq statines a été mesurée expérimentalement par Hojjati et al. (2007). Le tableau 5.14 résume le domaine de température et de pression et le nombre de points expérimentaux de ces mesures. Il s'agit de 225 points au total constitués de cinq isothermes de cinq points chacune pour et pour chacune des statines. Le tableau comprend aussi les valeurs de la densité de CO<sub>2</sub>SC pour les 225 conditions de température et de pression. Ces données sont utilisées pour la modélisation par les modèles à base de densité.

Puisque nous avons envisagé la modélisation de ces données par l'EdE de PR, et étant donnée la non disponibilité des paramètres expérimentales de corps purs nécessaires, nous avons utilisé les méthodes de contribution de groupes pour l'estimation de la température critique, la pression critique, le facteur acentrique est le volume molaire du soluté solide. Le tableau 5.15 rassemble les valeurs de ces paramètres ainsi que les indications concernant les méthodes de contribution de groupes utilisées pour leurs calculs. Compte tenu de la disponibilité des données de solubilité expérimentales en g/l et en fraction molaire nous avons choisi deux sortie du RNA, une pour la solubilité en fraction molaire,  $y_2$ , et une pour la solubilité en g/l,  $S$ . La figure 5.24 résume le choix des entrées et des sorties du RNA.

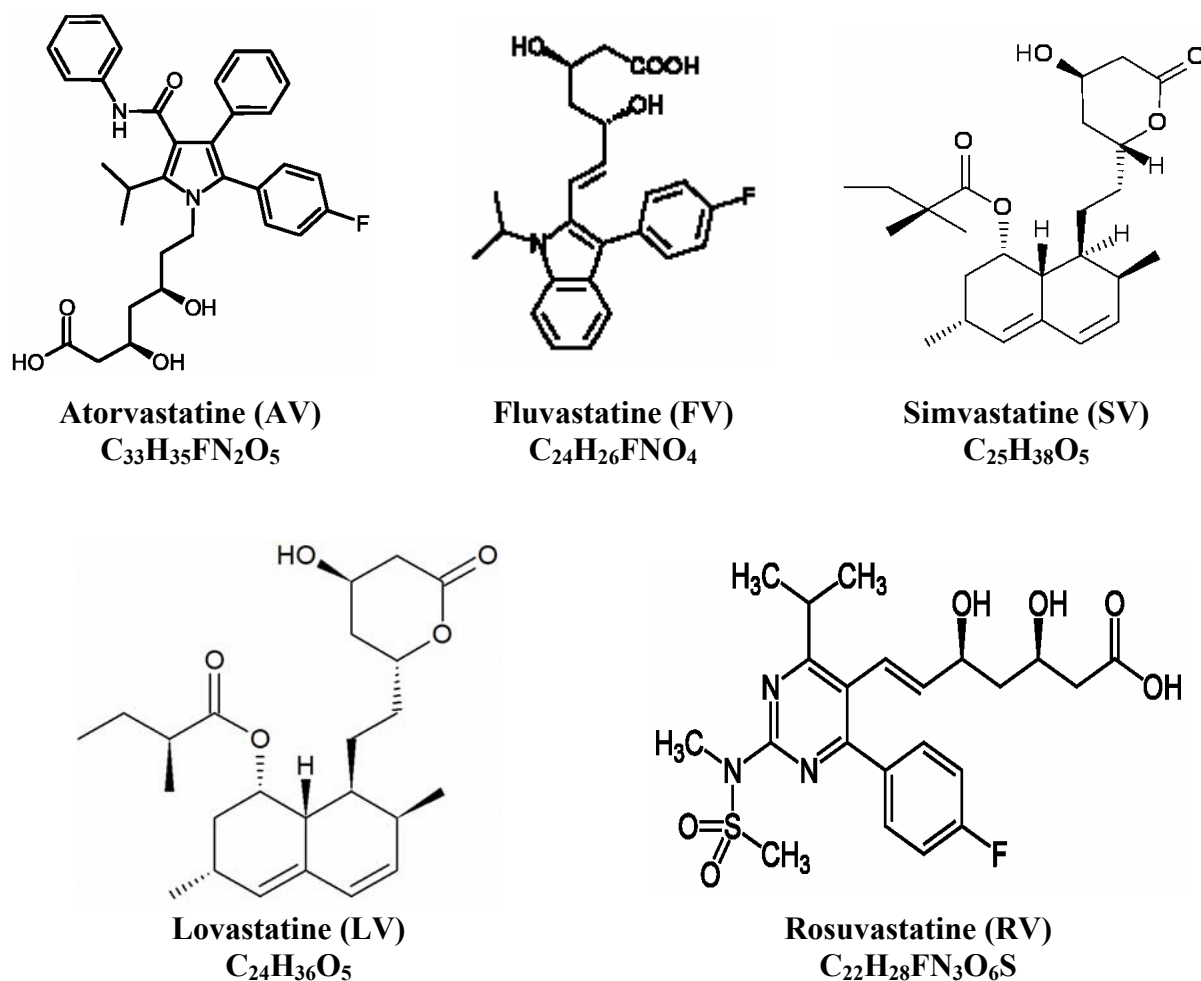


Figure 5.23 : Structures chimiques des cinq statines, (Hojjati et al. 2007).

#### 5.4.1.2. Normalisation

Toutes les données d'entrée et de sortie ont été normalisées dans le but d'avoir les données comprises entre -1 et +1 en utilisant l'équation de normalisation suivante:

$$Valeur\ normalisée = \frac{2(Valeur\ réelle - Minimum)}{Maximum - Minimum} - 1 \quad (5.6)$$

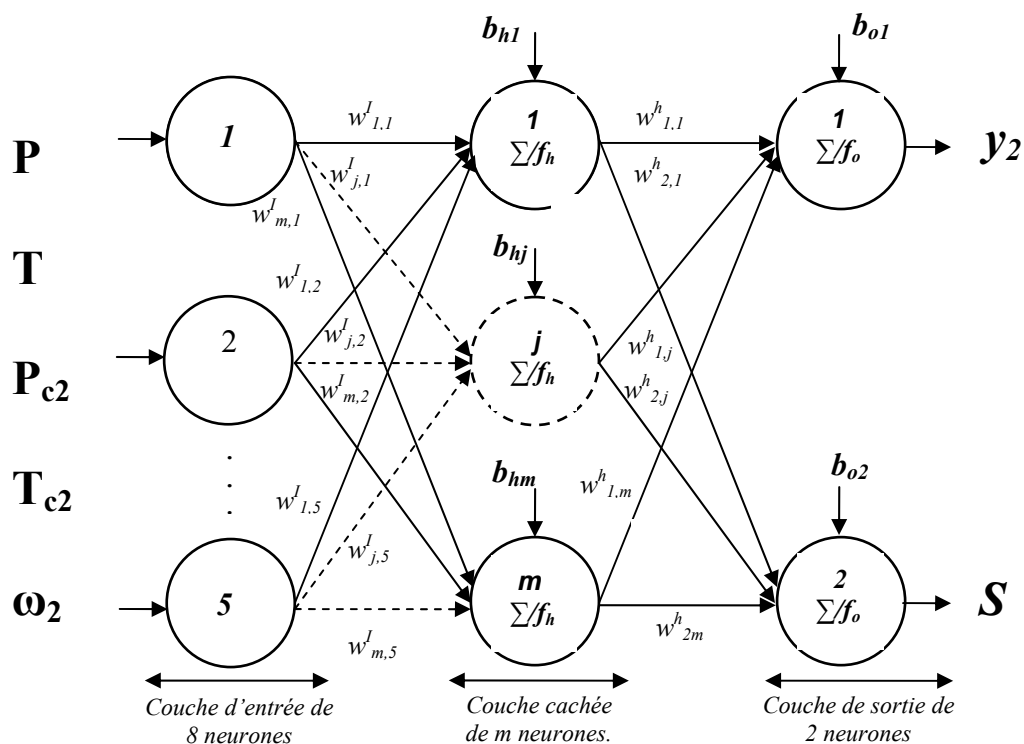


Figure 5.24: Perception multicouche pour la corrélation de la solubilité du système de cinq statines- $CO_2SC$ .

Tableau 5.14: Sources et domaines des données utilisées pour la modélisation par RNA, par EdE et par les modèles à base de densité du système de cinq statines- $CO_2SC$  (Hojjati et al. (2007)).

Soluté	$T$ (K)	$P$ (bar)	$\rho_{CO_2}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$10^4 \cdot y_2$	$S$ (g/l)	N
RV	308	121.6-354.6	771-955	0.23-0.6	0.19-0.62	9
	318		661-915	0.13-1.15	0.09-1.16	9
	328		516-884	0.05-1.34	0.03-1.30	9
	338		396-848	0.03-1.86	0.01-1.73	9
	348		327-811	0.03-2.44	0.01-2.16	9
SV	308	121.6-354.6	771-955	0.3-1.42	0.22-1.29	9
	318		661-915	0.16-2.07	0.10-1.81	9
	328		516-884	0.05-2.99	0.02-2.52	9
	338		396-848	0.02-4.13	0.01-3.34	9
	348		327-811	0.02-5.35	0.01-4.13	9
AV	308	121.6-354.6	771-955	0.17-1.29	0.16-1.51	9
	318		661-915	0.10-2.96	0.08-3.34	9
	328		516-884	0.03-5.36	0.02-5.83	9
	338		396-848	0.01-9.13	0.01-9.52	9
	348		327-811	0.01-14.46	0.005-14.43	9
LV	308	121.6-354.6	771-955	0.28-0.40	0.20-0.35	9
	318		661-915	0.26-0.51	0.15-0.43	9
	328		516-884	0.16-0.68	0.08-0.55	9
	338		396-848	0.11-0.86	0.04-0.67	9
	348		327-811	0.11-1.14	0.03-0.85	9
FV	308	121.6-354.6	771-955	0.22-0.76	0.16-0.68	9
	318		661-915	0.16-1.54	0.10-1.32	9
	328		516-884	0.08-2.46	0.04-2.03	9
	338		396-848	0.05-3.95	0.02-3.13	9
	348		327-811	0.05-6.01	0.02-4.56	9
Global	308-348	121.6-354.6	327-955	0.01-14.46	0.005-14.43	225

**Tableau 5.15 :** Propriétés des corps purs utilisées pour la modélisation par RNA et par EdE du système de cinq statines-CO<sub>2</sub>SC.

Composé	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$\omega^d$	$V^S$ (cm <sup>3</sup> /mol) <sup>c</sup>	$T_{eb}$ (K) <sup>a</sup>
Fluvastatine	969.56 <sup>a</sup>	15.72 <sup>a</sup>	0.459	288.1	716.77
Lovastatine	820.0814 <sup>b</sup>	13.367 <sup>b</sup>	1.235	349.2	669.986
Rosuvastatine	1066.36 <sup>a</sup>	18.41 <sup>a</sup>	0.5045	315.1	783.10
Simvastatine	827.426 <sup>b</sup>	12.755 <sup>b</sup>	1.19	360.5	676.00
Atorvastatine	1063.58 <sup>a</sup>	11.34 <sup>b</sup>	0.422	361.2	806.125

<sup>a</sup> Estimée par la méthode de Morrero-Gani, <sup>b</sup> Estimée par la méthode de Lyderson.

<sup>c</sup> Estimée par la méthode de Fedors. <sup>d</sup> Estimée par la méthode de Lee-Kesler.

Le tableau 5.16 donne le minimum et le maximum utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des entrées et des sorties du RNA.

**Tableau 5.16:** Minimums et Maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données pour la modélisation par RNA du système de cinq statines-CO<sub>2</sub>SC.

	$T$ (K)	$P$ (bar)	$P_c$ (bar)	$T_c$ (K)	$\omega$	$\log(v_2)$	$S$ (g/l)
Minimum	308.0	121.60	11.34	820.08	0.4220	-6.0000	0.0050
Maximum	348.0	354.6	18.41	1066.36	1.235	-2.8398	14.43

### 5.4.1.3. Choix des paramètres du réseaux et apprentissage

La topologie du RNA optimisé, correspondant au choix des variables d'entrée et de sortie de la figure 5.24, est résumée dans le tableau 5.17. Dans ce cas aussi c'est l'algorithme d'apprentissage de régularisation Bayésienne qui a donné le meilleur apprentissage. Les matrices des poids synaptiques des connexions entre les couches et les vecteurs des biais des couches d'entrées et de sorties sont présentés en Annexe A.3.

**Tableau 5.17:** Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de la solubilité du système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.

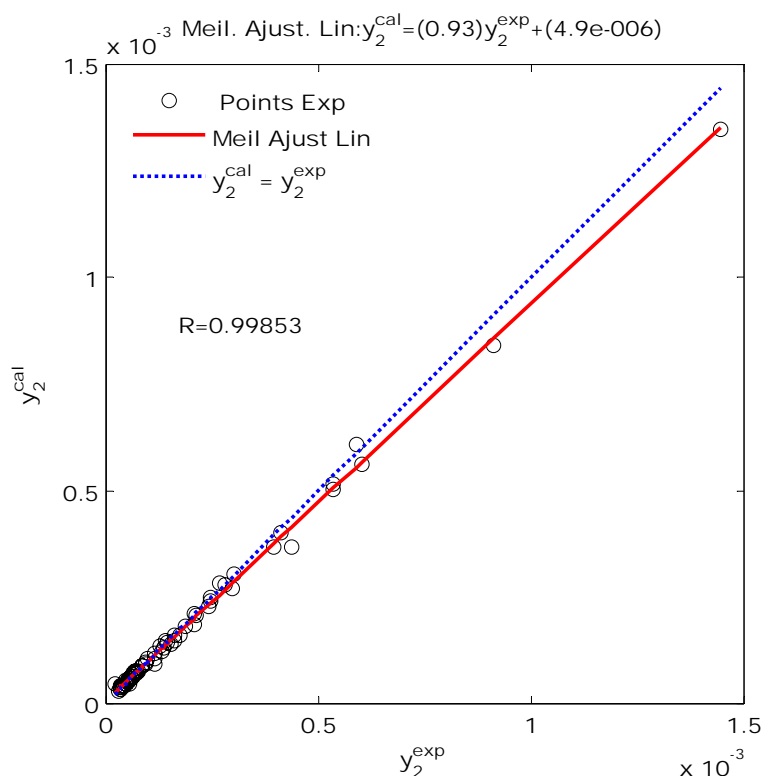
Type du réseau	FFNN-BP (Fonction <i>newff</i> de MATLAB)	
Couche	Nb. de neurones	Fonction d'activation
Couche d'entrée	5	---
1 <sup>ère</sup> Couche cachée	15	Sigmoïde Logarithmique (Fonction <i>logsig</i> de MATLAB)
2 <sup>ème</sup> Couche cachée	13	Sigmoïde Logarithmique (Fonction <i>logsig</i> de MATLAB)
Couche de sortie	2	Linéaire (Fonction <i>purelin</i> de MATLAB)
Algorithme d'apprentissage	BRBP utilisant l'optimisation de Levenberg-Marquardt. (Fonction <i>trainbr</i> de MATLAB)	



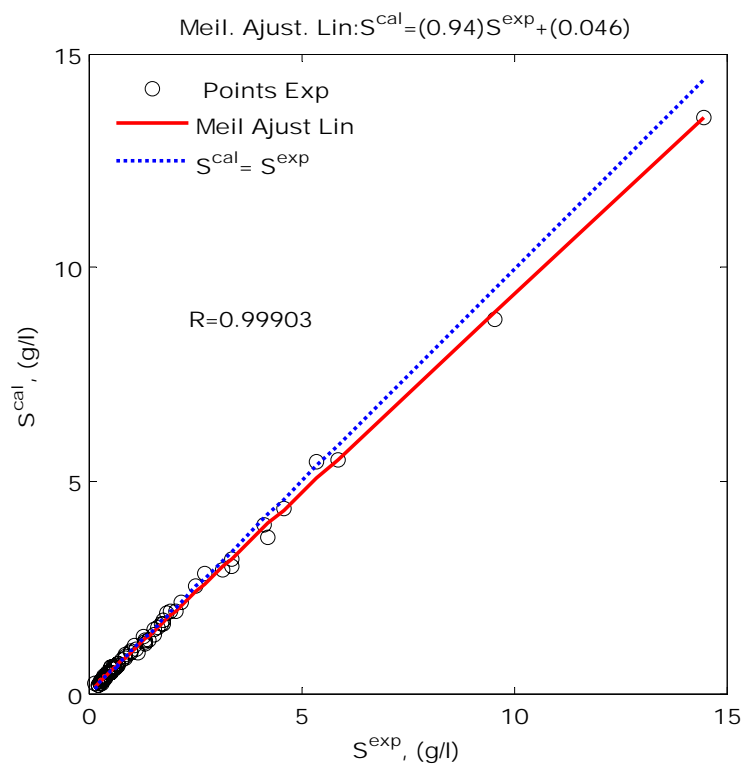
#### 5.4.1.4. Validation

La présentation au modèle neuronal les 75 points de données de la base de test a permis d'évaluer sa capacité de généralisation, illustrée graphiquement dans les figures 5.25 et 5.26, par les vecteurs de régression linéaire de la solubilité calculée par le RNA avec la solubilité expérimentale et la distribution presque idéale des points sur la première bissectrice pour les deux sorties du RNA.

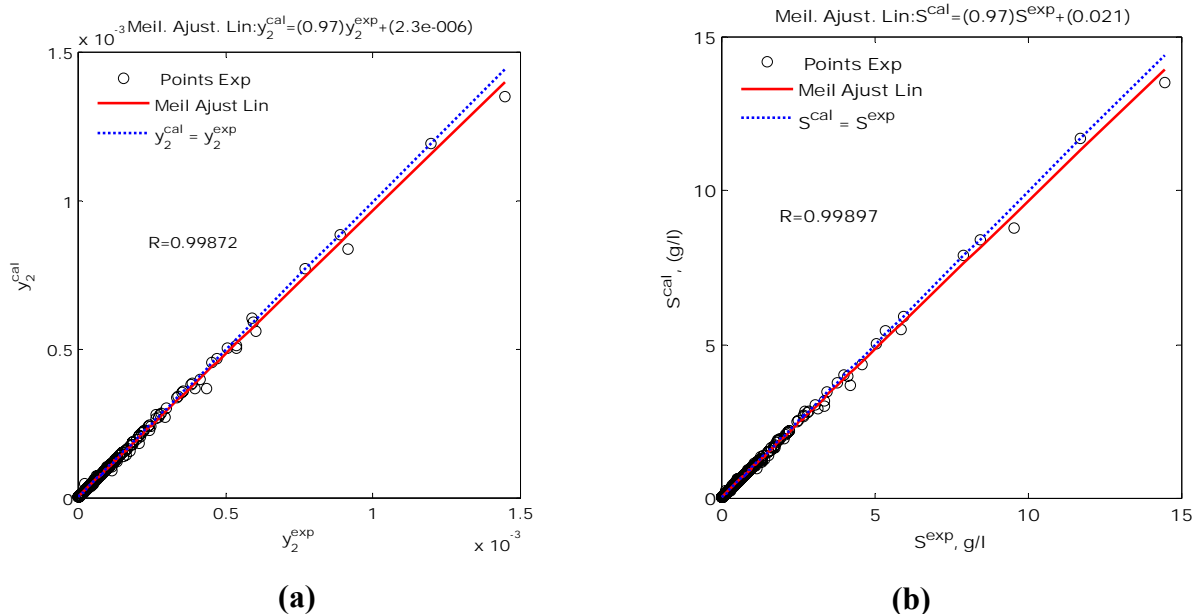
La figure 5.27 montre la performance du modèle neuronal pour toute la base de données. La figure 5.28 montre la capacité de prédiction du RNA optimisé sous forme de tracés de tests de cohérence selon le modèle semi empirique de MT. En effet d'après Mendez-Santiago et Teja (199) si on trace  $T \ln(y_2 P) - a_2 T$  en fonction de la densité du solvant les points expérimentaux à différentes conditions de température et de pression se situeraient sur la même droite ayant comme équation  $a_0 + a_1 \rho_1$  où  $a_0, a_1$  et  $a_2$  sont les paramètres du modèle MT, ajustables à partir des données expérimentales (Voir tableau 5.21 ci-dessous pour les valeurs de ces paramètres). Sur la figure 5.28 les points représentés par les symboles pleins sont calculés par le modèle neuronal aux températures 313 K, 323 K, 333 K et 343 K. Les positions des points sur la droite  $a_0 + a_1 \rho_1$  du modèle de MT montrent la qualité de corrélation et la capacité de prédiction du modèle neuronal.



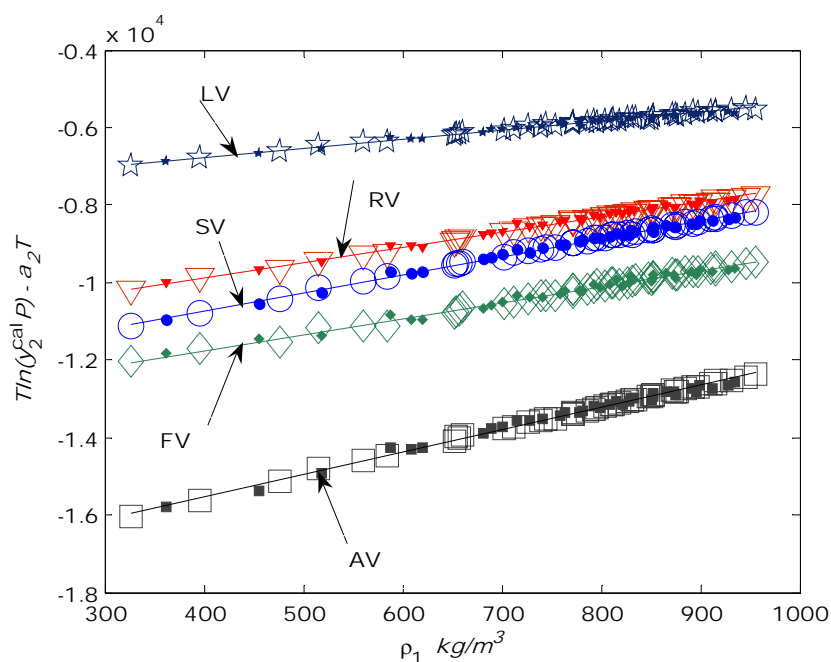
**Figure 5.25 :** Courbe de régression linéaire de la solubilité en fraction molaire calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour la phase de validation du système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.



**Figure 5.26 :** Courbe de régression linéaire de la solubilité en g/litre calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour la phase de validation du système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.



**Figure 5.27:** Courbe de régression linéaire de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC. (a) solubilité en fraction molaire. (b) solubilité en g/l.



**Figure 5.28 :** Tracés de  $T \ln(y_2^{cal} P) - a_2 T$  en fonction de la densité de  $\text{CO}_2$  pour les cinq statines en se basant sur le modèle à base de densité de MT. Symboles vides : points calculés par RNA aux T et P expérimentales; symboles pleins : points interpolés par RNA à quatre différentes isothermes; la ligne continue est la droite  $a_0 + a_1 \rho_1$  du modèle de MT.

#### 5.4.2. Modélisation par l'équation d'état cubique de PR

Les données expérimentales de la solubilité des cinq statines ont été corrélées par l'EdE cubique de PR avec la règle de mélange de classique de van der Waals (vdW1) en utilisant un programme MATLAB élaboré à cet effet et basé sur la méthodologie décrite dans le deuxième chapitre. Les mêmes données, des propriétés de corps purs, utilisées pour la modélisation neuronale (tableau 5.15) ont été utilisées pour la modélisation par l'EdE de PR. Cependant, pour la pression de sublimation, en raison de non disponibilité de valeurs expérimentales, nous l'avons ajusté à partir des données de solubilité en utilisant la procédure décrite par Valderrama et Zavaleta (2005) et basée sur les algorithmes génétiques. Pour implanter la procédure, nous avons utilisé la fonction *ga* de la boîte à outils des algorithmes génétiques de MATLAB. Les résultats de l'ajustement de la pression de sublimation des cinq statines aux différentes températures sont regroupés dans le tableau 5.18. A partir de ces données nous avons ensuite déterminé par régression linéaire les paramètres de la relation d'Antoine pour la pression de sublimation, dont les résultats sont résumés dans le tableau 5.19. Le tableau 5.20 montre les ERAM (%) et les paramètres d'interactions binaires ajustées à partir des données de solubilités en utilisant l'EdE de PR et la règle de mélange classique vdW1 pour le système de cinq statines  $\text{CO}_2\text{SC}$ . Les meilleurs résultats de corrélation de la solubilité par l'EdE de PR sont obtenus pour la rosuvastatine (13.48 %). Les déviations les plus élevées sont celles des prédictions de la solubilité de l'atorvastatine (30.50 %).

**Tableau 5.18 :** Pressions de sublimations ajustées à partir des données de solubilités en utilisant l'EdE de PR et la règle de mélange classique vdW1 pour le système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.

	$P^{sub}$ (bar) à 308 K	$P^{sub}$ (bar) à 318 K	$P^{sub}$ (bar) à 328 K	$P^{sub}$ (bar) à 338 K	$P^{sub}$ (bar) à 348 K
AV	2,0797E-21	5,0484E-20	1,0089E-18	1,6888E-17	2,4042E-16
FV	1,7525E-15	3,0321E-14	4,409E-13	5,472E-12	5,8761E-11
LV	2,2469E-12	1,3201E-11	6,9619E-11	3,3276E-10	1,4537E-09
RV	2,2944E-13	1,7224E-12	1,1434E-11	6,7863E-11	3,636E-10
SV	1,7014E-14	1,1707E-13	7,1618E-13	3,936E-12	1,9614E-11

**Tableau 5.19 :** Paramètres ajustés du modèle de la pression de sublimation  $\ln P^{sub}(\text{bar}) = A - B/T(K)$

	A	B
Atorvastatine	53.8018	31238.5483
Fluvastatine	56.6780	27921.9700
Lovastatine	29.4879	17343.2900
Rosuvastatine	35.0000	19743.7710
Simvastatine	29.6300	18891.1072

**Tableau 5.20 :** ERAM (%) et paramètres d'interaction binaires ajustées à partir des données de solubilités en utilisant l'EdE de PR et la règle de mélange classique vdW1 pour le système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.

		308 K	318 K	328 K	338 K	348 K	Global
AV	$k_{12}$	-0,38001	-0,38666	-0,39604	-0,40109	-0,41034	---
	ERAM(%)	24,94	25,48	31,50	34,66	35,93	30,50
FV	$k_{12}$	-0,19777	-0,18813	-0,17809	-0,16462	-0,15045	---
	ERAM(%)	14,12	18,01	21,38	24,83	25,52	20,77
LV	$k_{12}$	0,07326	0,07220	0,07494	0,07807	0,08032	---
	ERAM(%)	14,28	11,97	17,29	22,60	28,76	18,98
RV	$k_{12}$	0,00713	0,01069	0,01496	0,02002	0,02480	---
	ERAM(%)	8,78	12,03	11,62	16,15	18,80	13,48
SV	$k_{12}$	-0,04692	-0,05292	-0,06075	-0,06895	-0,07403	---
	ERAM(%)	10,65	12,78	17,04	20,51	24,21	17,04

### 5.4.3. Modélisation par les modèles semi empiriques

Les données de solubilité du tableau 5.14 ont été corrélées dans cette étude par les modèles semi empiriques de CH, KJ, BR, MT, donnés par les équations 5.2 à 5.5 respectivement, ainsi que le modèle de Jouyban et al. (2002) (JB) à six paramètres ajustables :

$$\ln y_2 = a_0 + a_1 P + a_2 P^2 + a_3 PT + a_4 \frac{T}{P} + a_5 \ln \rho_1 \quad (5.7)$$

Dans ce travail nous avons utilisé les données de densité de CO<sub>2</sub> publiées par Hojjati et al. (2007) avec les données de solubilité. Pour l'ajustement des paramètres des cinq modèles nous avons utilisé la fonction *lsqcurvefit* de MATLAB et activation, en option de calcul, de l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Les résultats des paramètres ajustés sont donnés dans le tableau 5.21. Il faut mentionner que les unités des paramètres varient d'un modèle à un autre.

#### **5.4.4. Comparaison**

La comparaison entre les trois types de modélisation considérés est illustrée en termes d'erreur relative absolue moyenne pour chaque statine, en termes du vecteur du meilleur ajustement linéaire entre les solubilités expérimentales et les solubilités calculées par chacun des modèles pour toute la base de données et en termes de diagrammes des isothermes de solubilité par soluté solide.

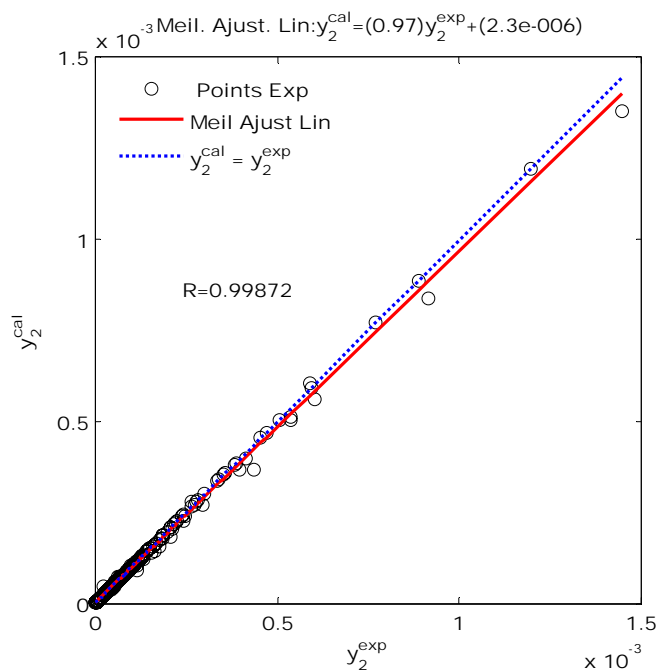
La première forme de comparaison est résumée dans le tableau 5.21. Les lectures qu'on peut faire de ce tableau sont les suivantes :

- Une supériorité de la modélisation neuronale avec une ERAM globale de seulement 2.16%. Elle est suivie de la modélisation semi empirique basée sur la densité du solvant avec une ERAM globale de 5.83 % pour le modèle de BR, 8.05 % pour celui de MT, 8.78 % pour celui de JB, 10.58 % pour celui de KJ et 10.90 % pour le modèle de CH. La représentation des données par l'EdE de PR combinée avec la règle de mélange de vdW1 est nettement la plus faible avec une ERAM globale de 20.15 %.
- En ce qui concerne la modélisation semi empirique basée sur la densité du solvant, bien que le modèle de BR semble représenter le mieux les données de solubilité, cette constatation n'est pas générale puisque pour les données de solubilité de fluvastatine le modèle de JB donne la meilleure corrélation. De même pour le modèle de CH qui possède l'ERAM globale la plus élevée, en revanche, pour les données de solubilité de lovastatine la qualité de corrélation est presque égale à celle du modèle de BR. Par conséquent ces résultats confirment ceux de la littérature où, en général, il n'y a pas de modèle semi empirique unique qui représente le mieux toutes les données de solubilité.
- Augmenter le nombre de paramètres ajustables dans le modèle de JB ne signifie nullement une meilleure corrélation des données.

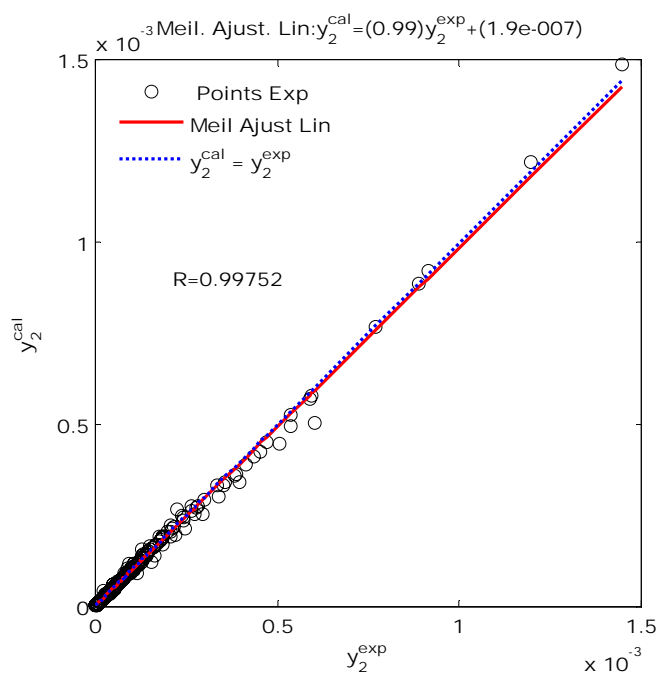
La deuxième forme de comparaison est illustrée par les figures 5.29 à 5.35 qui montrent les courbes de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par les modèles de RNA optimisé, BR, MT, JB, KJ, CH et PR-vdW1 respectivement, avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.

**Tableau 5.21** : Résultats de l'ajustement des paramètres des modèles basés sur la densité du solvant et comparaison des ERAM (%) obtenues par ces modèles, de l'EdE PR-vdW1 et celles obtenues par les RNA pour le système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.

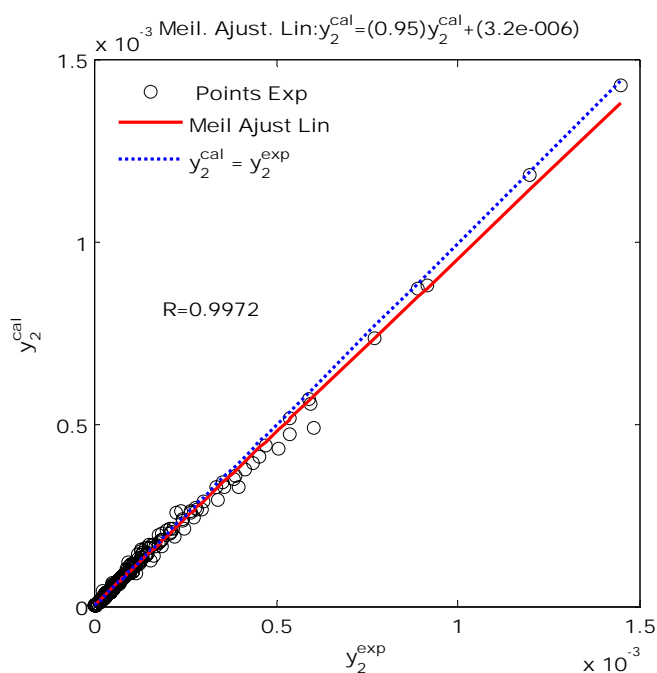
	Modèle	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	ERAM (%)
Atorvastatine	<b>RNA</b>							<b>1.92</b>
	BR	35.20352	0.017226	-13138.182				3.69
	MT	-17852.92	5.78722	37.1364976				8.66
	KJ	14.55812	0.01443	-11403.6382				10.61
	JB	-34.70963	-0.08430	-7.6393E-07	0.00025854	-1.44970312	4.1773	11.96
	CH	-35.91516	8.79828	-10324.5024				12.94
	PR-vdW1							30.50
Fluvastatine	<b>RNA</b>							<b>1.60</b>
	JB	-34.33990	-0.04127	-2.4462E-05	0.00018881	0.36166973	3.1502	6.79
	KJ	8.37049	0.00957	-8258.53663				9.89
	BR	25.75417	0.01239	-10040.1015				10.81
	MT	-13428.724	4.16096	27.1406819				11.67
	CH	-24.8573	5.79039	-7526.78589				15.77
	PR-vdW1							20.77
Lovastatine	<b>RNA</b>							<b>1.46</b>
	BR	12.77257	0.00696	-5833.91111				4.50
	CH	-15.58704	2.57582	-3757.40866				5.33
	MT	-7701.96	2.33116	13.457552				5.50
	JB	-24.05430	-0.02427	-1.8571E-05	0.00011042	0.24661422	1.8084	7.98
	KJ	-1.02281	0.00409	-3970.52851				9.79
	PR-vdW1							18.98
Rosuvastatine	<b>RNA</b>							<b>1.65</b>
	BR	19.93668	0.01164	-8238.31804				3.87
	MT	-11434.49	3.91156	21.272093				5.24
	JB	-33.3979	-0.03679	-1.8351E-05	0.00015079	-0.11174125	3.2944	7.75
	CH	-27.7809	5.39523	-5832.41586				8.65
	KJ	3.20881	0.00885	-6507.43503				9.69
	PR-vdW1							13.48
Simvastatine	<b>RNA</b>							<b>4.16</b>
	BR	22.12527	0.01401	-8846.86562				6.28
	MT	-12620.04	4.69744	23.5325262				9.17
	JB	-34.2225	-0.05384	4.2576E-06	0.00015759	-0.92926743	4.0032	9.40
	CH	-35.50791	6.81019	-6209.46393				11.81
	KJ	3.35079	0.01114	-6968.9599				12.90
	PR-vdW1							17.04
Globale	<b>RNA</b>							<b>2.16</b>
	BR							5.83
	MT							8.05
	JB							8.78
	KJ							10.58
	CH							10.90
	PR-vdW1							20.15



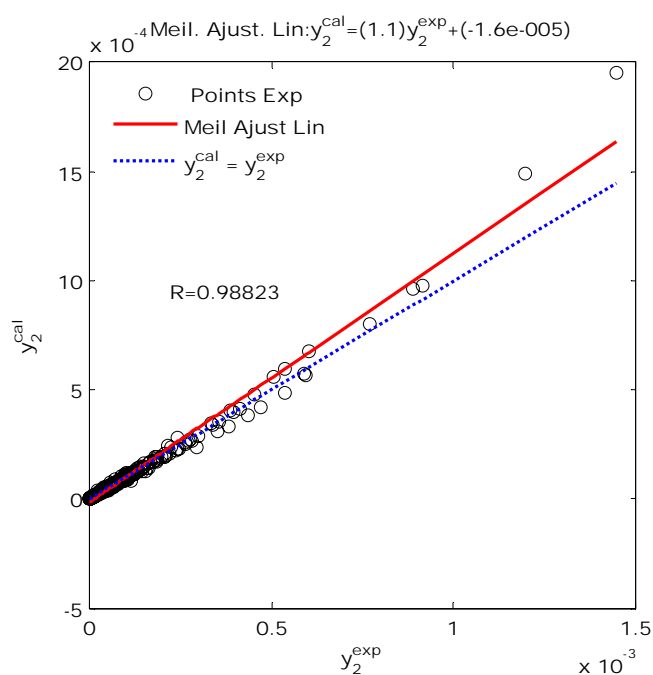
**Figure 5.29 :** Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.



**Figure 5.30 :** Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de BR avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statins CO<sub>2</sub>SC.

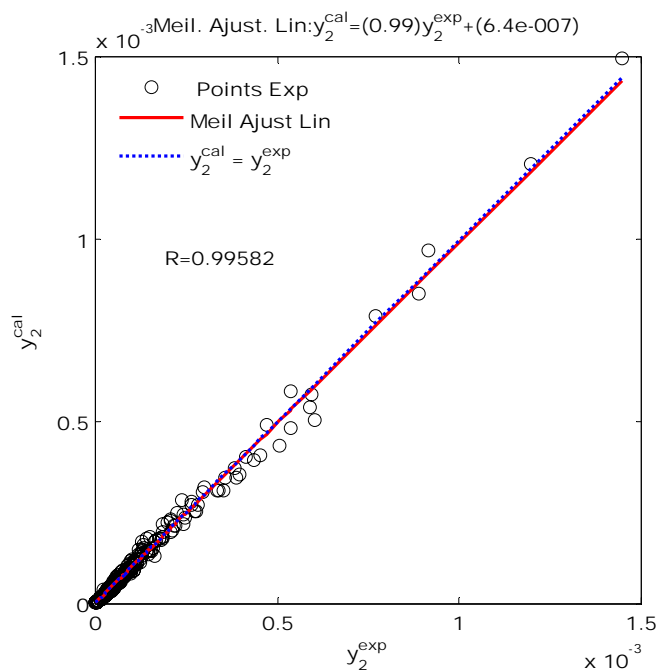


**Figure 5.31 :** Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de MT avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines  $CO_2SC$ .

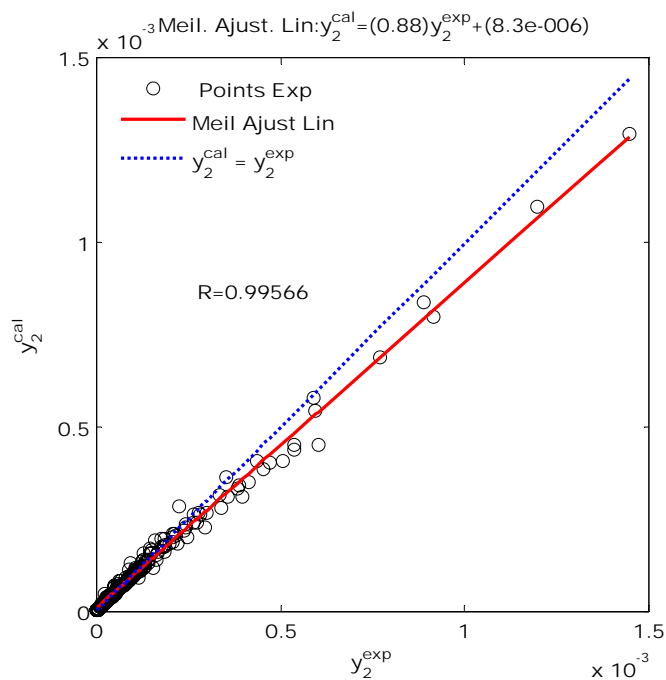


**Figure 5.32 :** Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de JB avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines  $CO_2SC$ .

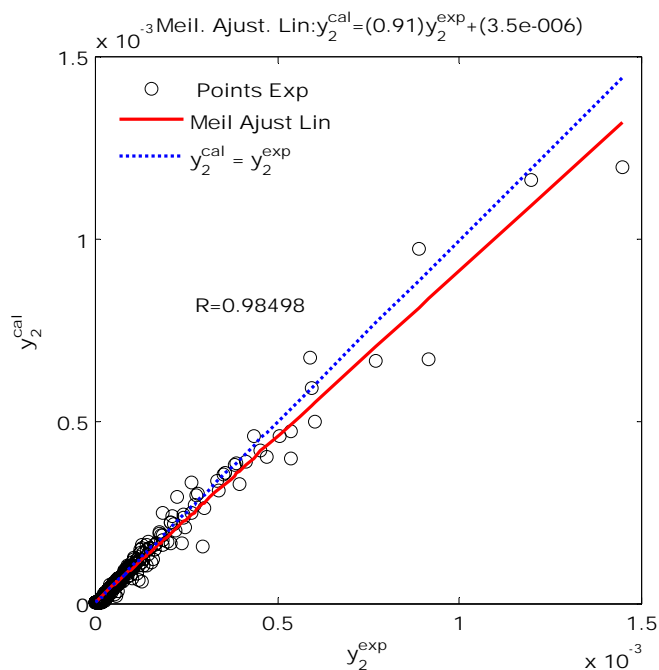




**Figure 5.33** : Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de KJ avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.



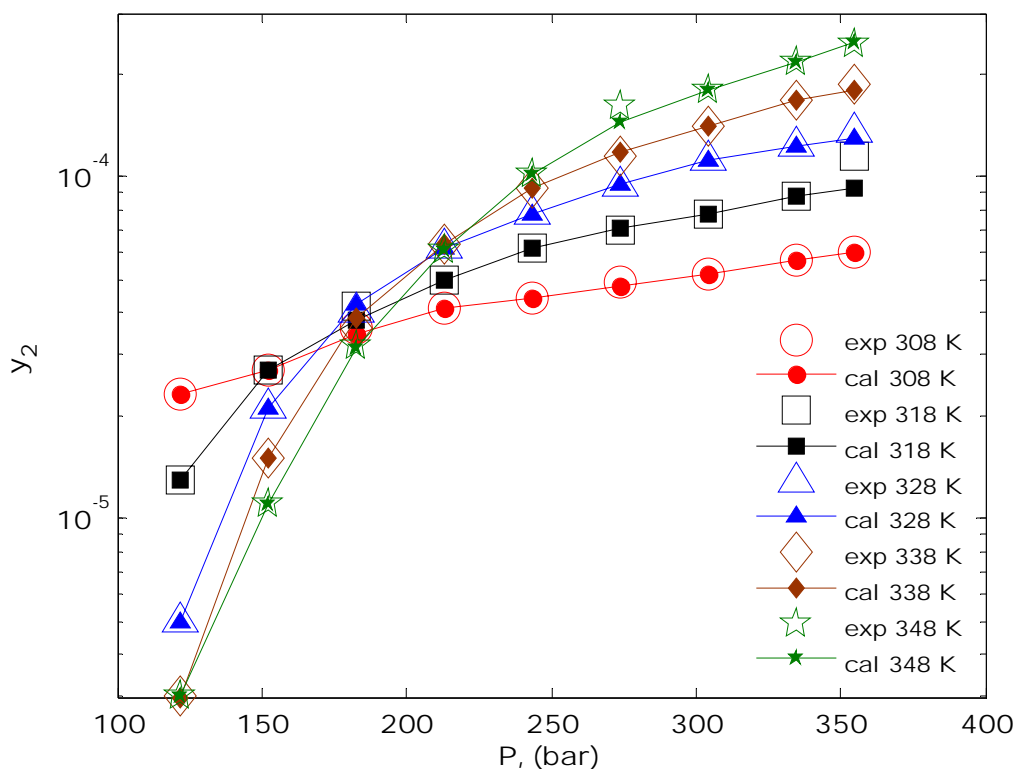
**Figure 5.34** : Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de CH avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.



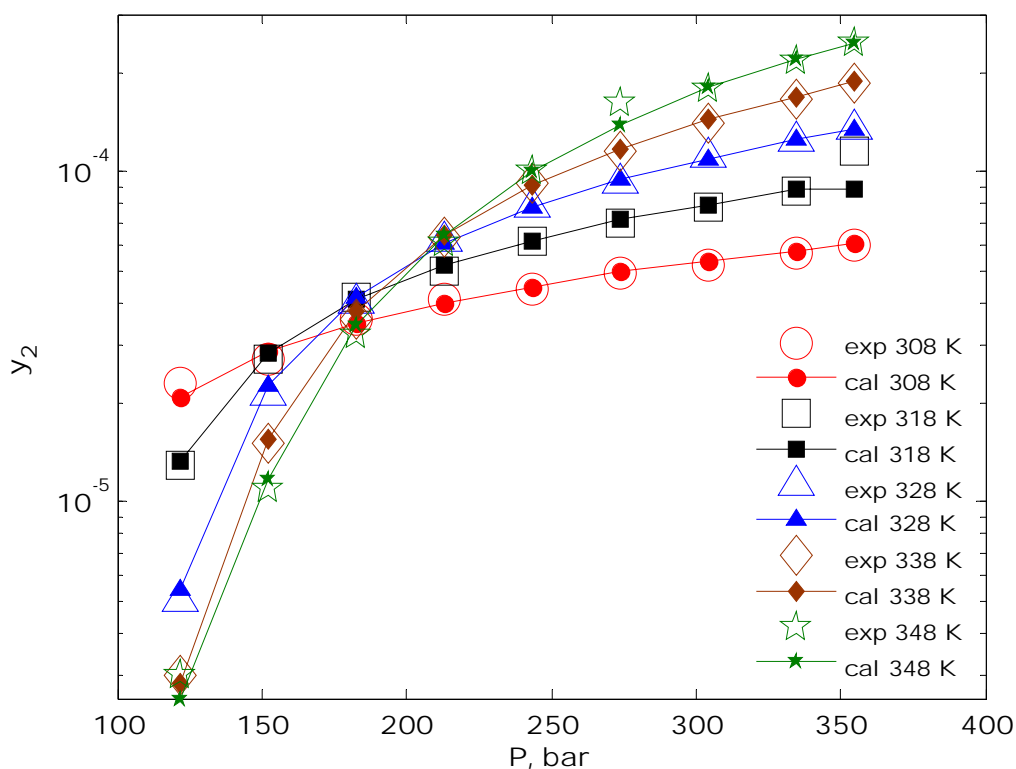
**Figure 5.35** : Courbe de régression linéaire de la solubilité, en fraction molaire, calculée par le modèle de l'EdE de PR-vdW1 avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système de cinq statines CO<sub>2</sub>SC.

La troisième forme de comparaison que nous présentons est schématisée sur les figures 5.36 à 5.42. Ces figures montrent les isothermes de solubilité (courbe de variation de la solubilité en fonction de la pression d'équilibre à température constante) expérimentale (exp) et calculée (cal), par les différents modèles considérés dans cette étude, de la rosuvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC. Alors que les deux formes de comparaison précédente nous ont montré la performance globale des modèles, cet échantillon de figures nous montre la qualité de corrélation de chaque modèle pour chaque point expérimental. Les figures similaires pour les autres statines sont rassemblées en Annexe A3. La lecture qu'on peut faire à partir de ces figures est comme suit :

- A l'exception du modèle neuronal, tous les modèles présentent une différence nette de corrélation des données expérimentales avant et après le point de "cross-over" qui correspond à l'intersection des isothermes.
- Les modèles semi empirique comme l'EdE de PR ont tendance à mal corréler les données pour les pressions inférieure à 200 bars. Ceci est particulièrement visible pour le modèle de CH.
- A partir de la représentation de tous les modèles, il semble que le dernier point de l'isotherme 318 K qui correspond à la pression de 354 bars est aberrant. Pour le modèle neuronal, c'est une indication de l'inexistence de sur apprentissage.



**Figure 5.36 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle neuronal.



**Figure 5.37 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de BR.

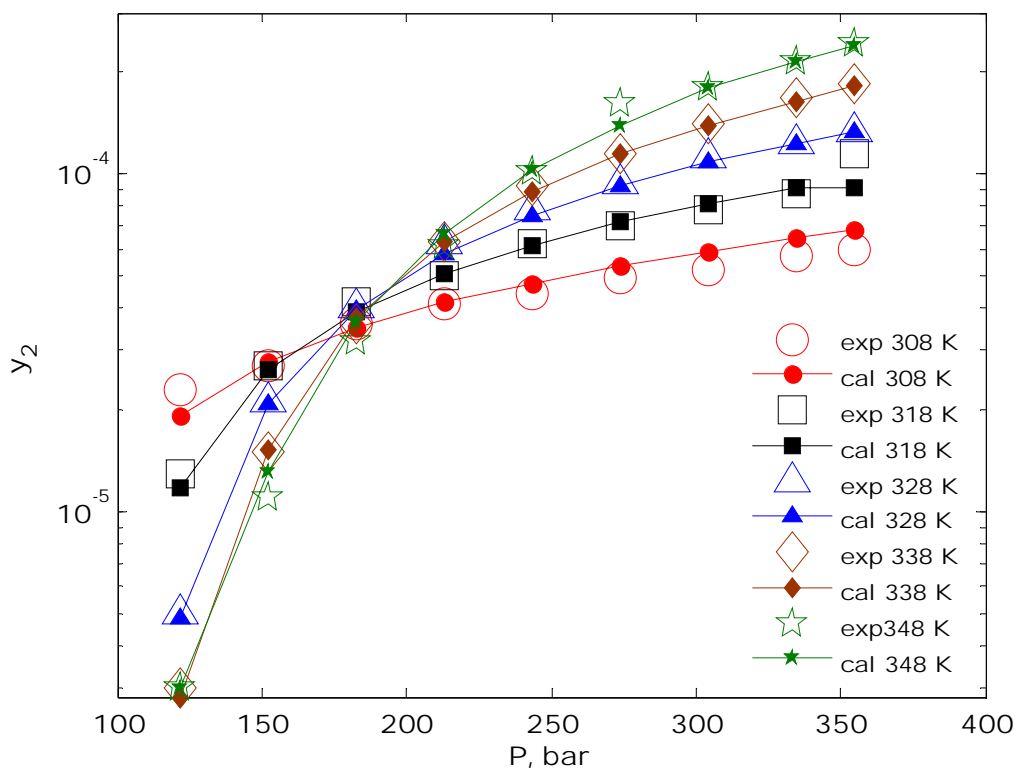


Figure 5.38 : Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de MT.

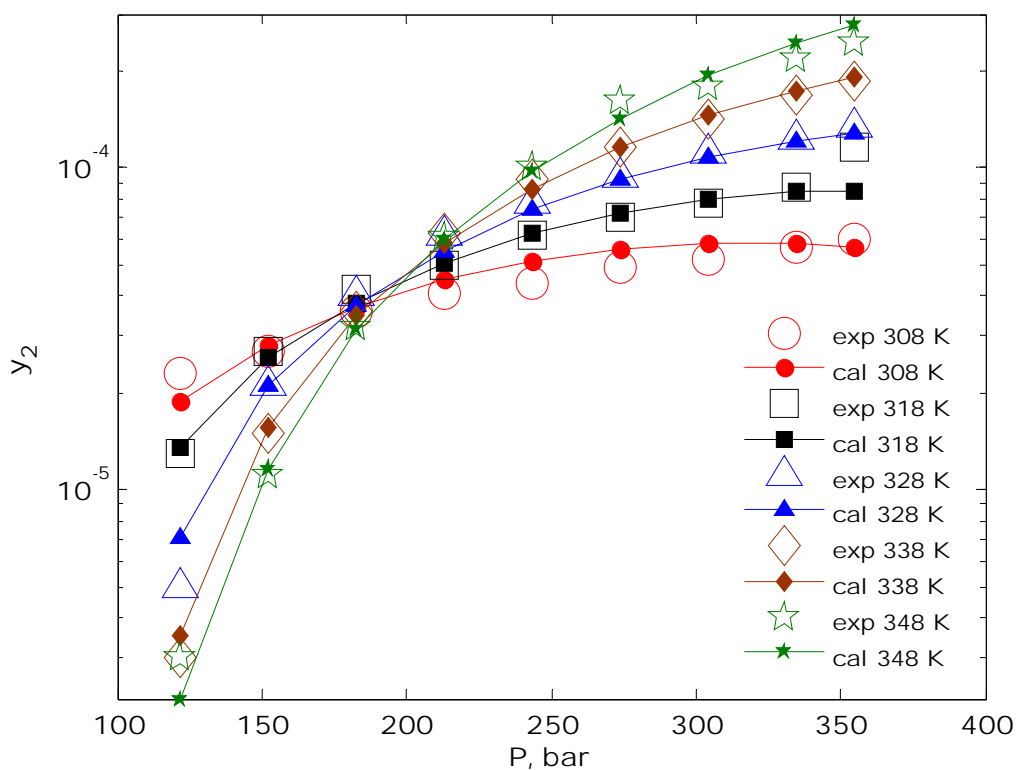


Figure 5.39 : Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de JB.

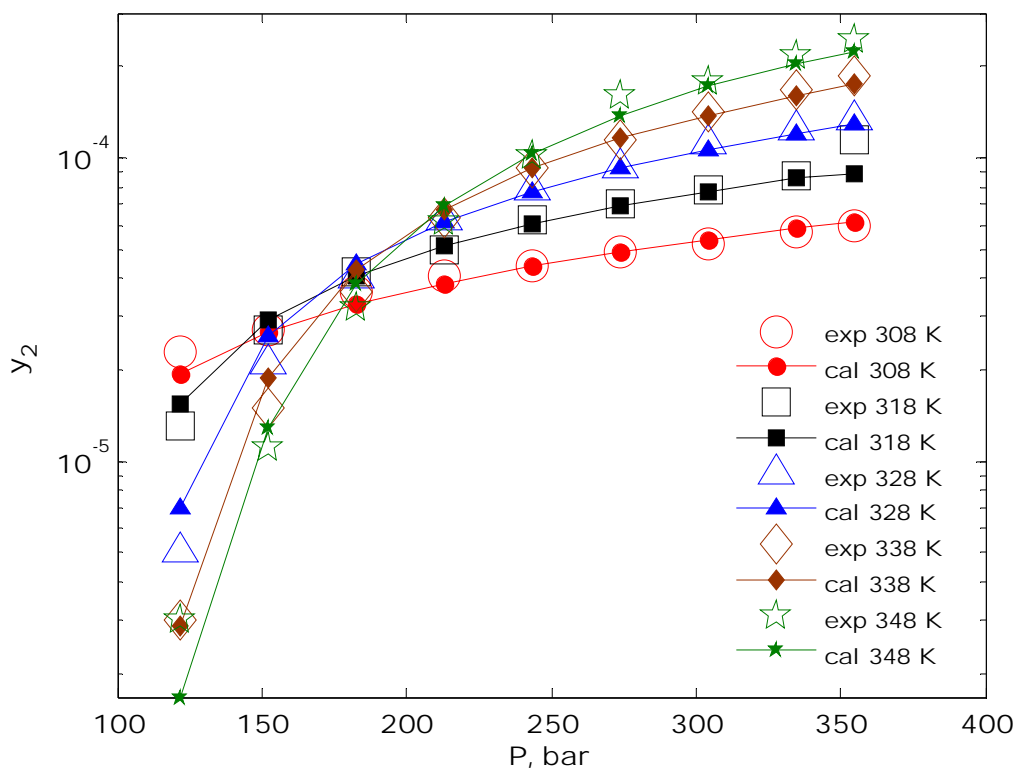


Figure 5.40 : Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de CH.

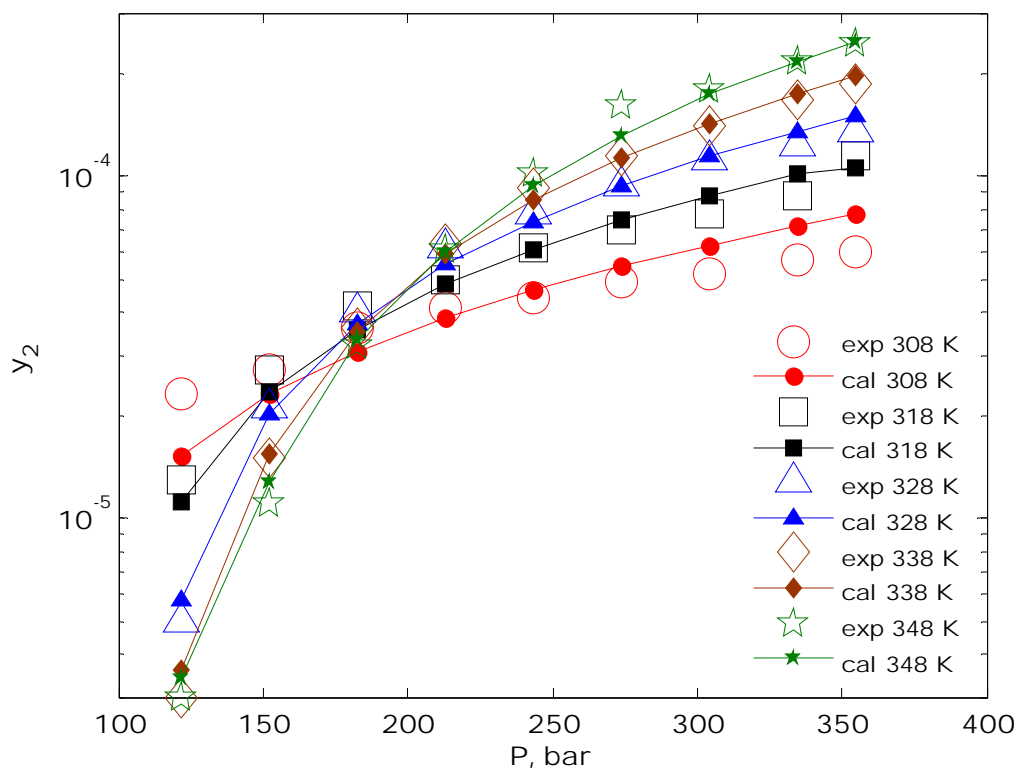
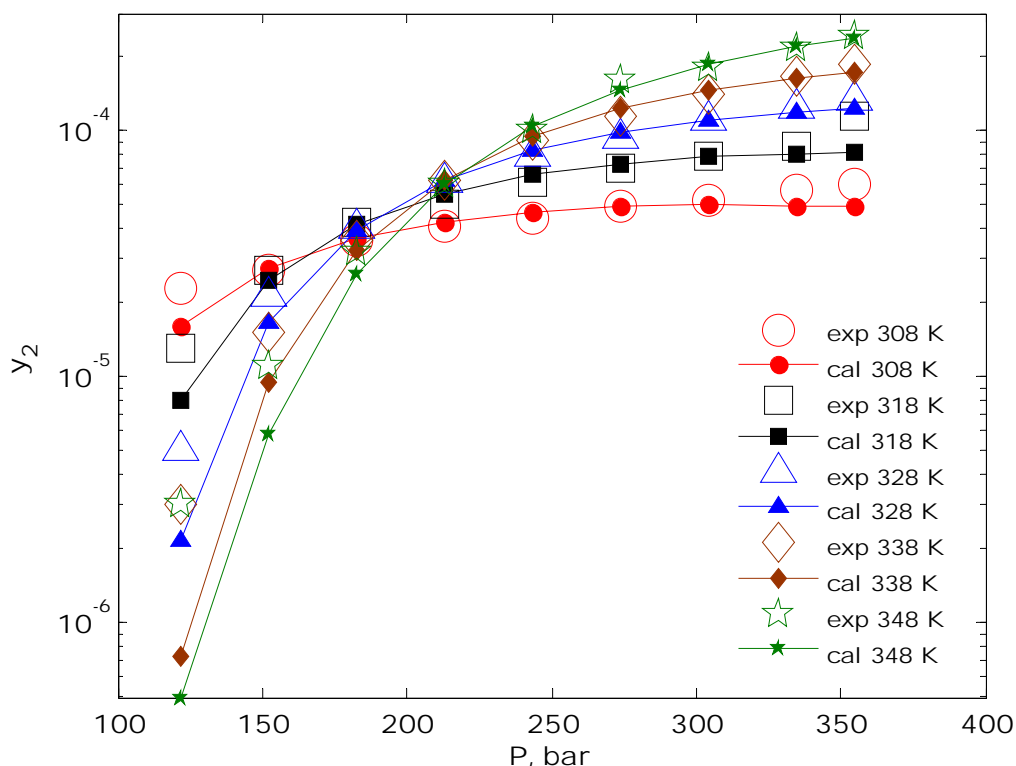


Figure 5.41 : Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de KJ.



**Figure 5.42 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Rosuvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle PR-vdW1.

## 5.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit en détail une procédure pour la modélisation neuronale de la solubilité de composés pharmaceutiques sous forme de solutés solides dans le CO<sub>2</sub>-SC. Nous avons également décrit la méthode d'évaluation de la performance du RNA optimisé sous forme de calcul de vecteur du meilleur ajustement linéaire entre les données expérimentales de la solubilité et celles calculées par le RNA optimisé, et sous forme de calcul d'erreur ou de déviation des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales et une comparaison de ces erreurs avec celles obtenues par les autres méthodes de modélisation de la solubilité des solutés solides dans une phase supercritique, notamment, les équations d'état cubiques et les modèles de calcul basés sur la densité du solvant.

Pour tous les trois systèmes étudiés la qualité de corrélation des données de solubilités expérimentales des modèles neuronaux est largement la meilleure. La procédure de regroupement des données de solubilités de plusieurs solutés solides dans le dioxyde de carbone supercritique dans un seul modèle s'avère plus efficace que la modélisation semi empiriques.

Contrairement à la modélisation neuronale des ELV, la modélisation de la solubilité nécessite plus de couches et de neurones cachés. En plus seule l'algorithme d'apprentissage utilisant la régularisation Bayésienne qui a montré une capacité de généralisation acceptable.

Compte tenu du niveau de précision moyen de la modélisation de la solubilité des solutés solides dans le CO<sub>2</sub>SC par les EdE et les modèles basés sur la densité qui dépendent fortement des données de corps purs, du soluté solide et du domaines de température et de pression, il est clair que la modélisation neuronale telle qu'appliquée dans ce travail représente une alternative simple, fiable et plus précise.

# **CONCLUSION GENERALE**



## CONCLUSION GENERALE

La connaissance des équilibres de phases à pressions élevées est un élément essentiel pour la conception, la simulation, l'optimisation et le contrôle de plusieurs procédés appartenant à de nouvelles technologies, telles que la technologie des fluides supercritiques et la technique de récupération assistée du pétrole et du gaz, qui visent à remplacer des procédés classiques par des procédés "propres" pour un développement durable.

La modélisation pour la prédiction et où la corrélation des équilibres de phases à pressions élevées continue d'être un sujet d'actualité scientifique aussi bien du point de vue académique qu'économique et pratique. Les méthodes classiques de modélisation les plus utilisées sont les équations d'état pour les équilibres de phases à hautes pressions d'une manière générale et les modèles semi empiriques basés sur la densité du solvant pour la solubilité des solutés solide dans les fluides supercritiques. Ces méthodes souffrent d'un certain nombre d'inconvénients dont le principal est le manque de précision requise.

Cette thèse traite la modélisation des équilibres de phases à hautes pressions par la méthode des réseaux de neurones artificiels qui fait partie de nouvelles techniques sous l'égide de l'intelligence computationnelle ou des sciences cognitives. Après une revue critique de la littérature ayant un rapport direct avec le thème de recherche, nous avons présenté succinctement les concepts fondamentaux des équilibres de phases et des réseaux de neurones artificiels. L'accent est mis particulièrement sur deux équations d'état, l'équation de Peng et Robinson et l'équation PC-SAFT. Ces deux équations ont été implantées dans des programmes MATLAB, que nous avons développé et constituent donc une des contributions de ce travail, de calcul des équilibres liquide vapeur et de la solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques.

Les données expérimentales, de la littérature, des équilibres liquide vapeur et de la solubilité de produits pharmaceutiques dans le dioxyde de carbone supercritique, ont été utilisées pour l'apprentissage et la validation des réseaux de neurones de type feedforward pour la modélisation de l'équilibre liquide vapeur de six systèmes. Le choix de variables pour les entrées et les sorties, pour la modélisation de l'ELV et de la solubilité de solutés solides, adopté dans ce travail repose sur trois critères :

- Respect de la règle des phases pour les variables d'état ;
- Le modèle neuronal, pour des considérations pratiques, doit représenter un calcul courant dans la conception des procédés (point de bulle, point de rosée, calcul flash) ;
- L'addition des paramètres physiques (propriétés critiques, facteur acentrique, ...etc.) des composés du mélange aux variables d'état, afin de différencier entre les données de l'équilibre de phases de plusieurs mélanges (assemblage de plusieurs systèmes). Dans ce

travail notre choix s'est porté sur les paramètres critiques et le facteur acentrique puisque ces paramètres sont généralement disponibles ou peuvent être estimés par les méthodes de contribution de groupes. Ils sont en plus utilisés dans la modélisation par les EdE cubiques.

Pour la recherche de la topologie du réseau de neurones optimal nous avons adopté la stratégie d'essai et erreur (trial and error), suggérée par plusieurs auteurs comme étant la stratégie la plus raisonnable, avec deux critères d'arrêt : vérification d'une fonction de performance (d'erreur) donnée et la capacité de généralisation du réseau de neurones.

En plus de l'excellente corrélation des données expérimentales, les trois modèles neuronaux utilisés pour le calcul de l'équilibre liquide vapeur de trois systèmes de mélanges binaires {(i) : dioxyde de carbone avec six esters ; (ii) : azote avec trois alcanes ; (iii) : diéthyle carbonate avec trois cétones plus 1,4-dioxane avec deux cycloalcanes et benzène} ont montré une très bonne capacité (prédictive) d'interpolation et même d'extrapolation dans certains cas.

La comparaison des erreurs de prédictions des modèles neuronaux optimisés pour les systèmes à pressions élevées {systèmes (i) et (ii)} avec celles de certaines équations d'état cubiques et même l'équation d'état à fondement théorique (PC-SAFT) a montré la supériorité des modèles neuronaux.

Pour le système (iii) à basse pression la comparaison des erreurs de prédiction du modèle neuronal avec celles des modèles de coefficient d'activité (*Wilson*, *NRTL*, *UNIQUAC*, et *ASOG*) a aussi montré une nette supériorité du modèle neuronal.

En ce qui concerne la modélisation de la solubilité de solutés solides dans le dioxyde de carbone supercritique, les trois modèles neuronaux utilisés pour le calcul de la solubilité des composés pharmaceutiques de trois systèmes de mélanges binaires {(i) : quatre anti-inflammatoires non stéroïdiens; (ii) : onze composés d'activité thérapeutiques différentes (sept anti-inflammatoires non stéroïdiens, deux anti-HIV et deux anti-cancers) ; (iii) : cinq statines}, ont aussi montré une très bonne corrélation des données expérimentales.

Nous avons comparé ces modèles avec les équations d'état cubiques (*Peng-Robinson*, *Soave-Redlich-Kwong*, *Patel-Teja-Valderrama* combinées avec plusieurs règles de mélange) et les modèles basés sur la densité du solvant (*Chrastil*, *Kumar et Johnston*, *Bartle*, *Mendez-Santiago* et *Teja*, *Jouyban*) où les prédictions des modèles neuronaux sont nettement meilleures.

A la lumière des résultats obtenus on peut tirer les conclusions suivantes :

- Compte tenu de peu de nombre de points de données expérimentales de l'équilibre liquide vapeur ou de solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques pour un mélange binaire donné, l'approche utilisée dans ce travail, qui consiste à regrouper les

données de plusieurs mélanges binaires, ayant un composés commun (ici le fluide supercritique), ou bien complètement différents, s'avère très efficaces pour avoir une base de données très large permettant ainsi d'appliquer la modélisation neuronale pour les équilibres de phases d'une manière simple, fiable et robuste.

- Ainsi la modélisation neuronale peut servir comme une alternative fiable aux modèles classiques du moins pour le non expert dans le choix de l'équation d'état et la règle de mélange appropriées (vu le grand nombre d'équation d'état et de règle de mélange, qui existent) pour un type de mélange dans un domaine de pression et de température donnés.
- Bien que les paramètres critiques et le facteur acentrique des corp purs, utilisés dans ce travail comme variables d'entrées, manquent de précision, du fait que dans certains cas ils ont été estimés par les méthodes de contribution de groupes, les prédictions des modèles neuronaux, contrairement à celles des équations d'état, n'ont pas été sensibles aux valeurs de ces paramètres.
- Compte tenu qu'il n'y a pas de règle pour le choix du modèle neuronal pour un problème donné, cette tâche s'avère plus de l'art que de la science. Alors la stratégie d'essai et erreur devient parfois laborieuse.

En perspective, il serait intéressant d'envisager l'application de la modélisation neuronale pour les problèmes suivants :

- Calcul des équilibres de phases des mélanges multi composants qui ont une application dans le domaine de la récupération assistée du pétrole et du gaz (dioxyde de carbone plus plusieurs alcanes, azote plus plusieurs alcanes). Ceci suppose en toute évidence l'acquisition d'une base de données.
- Calcul des équilibres de phases des mélanges ternaires (dioxyde de carbone + alcool + soluté solide), puisque les alcools sont très souvent utilisés comme co-solvants dans les procédés d'extraction par fluides supercritiques.
- Appliquer la modélisation neuronale dans tous les domaines de connaissances où la modélisation paramétrique (théorique ou empirique) manque du niveau de précision requis, comme par exemple, la prédiction de l'activité thérapeutique de nouvelles molécules dans le domaine de découverte de médicaments.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abrams D.S. and Prausnitz J.M., 1975**, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.*, 21, 116-128.
- Akgün M., Emel D., Baran N., Akgün N.A., Deniz S., and Dinçer S., 2004**, Styrene-carbon dioxide phase equilibria at high pressures, *J. of Supercritical Fluids*, 31, 27-32.
- Adachi Y., and Lu B.C.Y., 1983**, Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. *Fluid Phase Equilibria*, 14, 1983, 147-156.
- Adachi Y., and Sugie H., 1986**, A new mixing rule—modified conventional mixing rule, *Fluid Phase Equilibria*, 28, 103-118.
- Ambrose D., 1980**, Vapour-Liquid Critical Properties, NPL Report Chem. 107, National Physical Laboratory, Teddington.
- Anderko A.J., 1990**, Equation of State Methods for the Modeling of Phase Equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, 61, 145-225.
- Asghari-Khiavi M. and Yamini Y., 2003**, Solubility of the Drugs Bisacodyl, Methimazole, Methylparaben, and Iodoquinol in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 48, 61-65.
- Ashour I., Almehaideb R., Fateen S.-E. and Aly G., 2000**, Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equations of state, *Fluid Phase Equilibria*, 167, 41-61.
- Bahrami M. and Ranjbarian S., 2007**, Production of micro- and nano-composite particles by supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 40, 263-283.
- Bao Z.-B., Wei Z.-J. and Qi-Long Bao-Gen Su, 2006**, Solubility of Racemic Paroxetine Intermediate in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 1731-1734.
- Bartle K. D., Clifford A. A., Jafar S. A. and Shilstone G. F., 1991**, Solubilities of Solid and Liquids of Low Volatility in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20, 713-756.
- Battiti R. 1992**, First- and second-order methods for learning between steepest descent and Newton's method, *Neural Computation*, 4, 141-166.
- Beret S. and Prausnitz J. M., 1975**, Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules, *AIChE J.*, 26, 1123-1132. Vincenzo
- Bernazzani L., Duce C., Micheli A., Mollica, Alessandro Sperduti S.A. and Tine M. R., 2006**, Predicting Physical-Chemical Properties of Compounds from Molecular Structures by Recursive Neural Networks, *J. Chem. Inf. Model*, 46, 2030-2042.
- Bezaze H. and Meniai A.H., 2005**, Solubility of pentachlorophenol and hexachlorobenzene in, supercritical carbon dioxide at high pressure, Joint 20th AIRAPT – 43th EHPRG, June 27 – July 1, Karlsruhe/Germany.
- Bilgin M., 2004**, Isobaric vapour-liquid equilibrium calculations of binary systems using neural network, *J. Serb. Chem. Soc.*, 69, 669-674.
- Blum A. 1992**, Neural Networks in C++, NY: John Wiley & sons.
- Boozarjomehry R.B., Abdolahi F. and Moosavian M. A., 2005**, Characterization of basic properties for pure substances and petroleum fractions by neural network, *Fluid Phase Equilibria*, 231, 188-196.
- Bourquin J., Schmidli H., van Hoogvest P. and Leuenberger H., 1997**, Basic concept of artificial neural networks (ANN) modelling in the application of pharmaceutical development, *Pharm. Dev. Technol.* 2, 95-109.
- Bouzidi A., 2006**, Méthode des réseaux de neurones pour le calcul des coefficients pertinents des phénomènes de transport: Viscosité ; Conductivité et Diffusion moléculaire des gaz. *Mémoire de Magister U. Médéa*.
- Bozorgmehr M. R. and Housaindokht M. R., 2009**, Evaluation of attraction terms in equations of state on the prediction of solubility of some biomolecules, *Chinese Chemical Letters* 20, 501-505.
- Bravo-Sanchez U.I., Rico-Martinez R. and Iglesias-Silva G.A., 2002**, Improvement of the Empiricism in the BACK Equation of State via Hybrid Neural Networks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3705-3713.
- Brunner G. and Dohrn R., 1995**, High-pressure fluid phase equilibria: Experimental Method and systems investigated 1988-1993, *Fluid Phase Equilibria*, 106, 213-282.
- Burgos-Solórzano G.I., Brennecke J.F. and Stadtherr M.A., 2004**, Solubility measurements and modeling of molecules of biological and pharmaceutical interest with supercritical CO<sub>2</sub>, *Fluid Phase Equilibria*, 220, 57-69.
- Byun H-S, and Choi T-H., 2004**, Vapor-Liquid Equilibria Measurement of Carbon Dioxide+1-Hexene and Carbon Dioxide+2-Ethyl-1-Butene Systems at High Pressure, *Korean J. Chem. Eng.*, 21(5), 1032-1037.
- Byun H-S., Choi M-Y. and Lim J-S., 2006**, High-pressure phase behavior and modeling of binary mixtures for alkyl acetate in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids* 37, 323-332.

- Byun H-S. and Choi M-Y., 2007**, High pressure phase behaviour of the binary mixture for the 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, and 2-hydroxypropyl methacrylate in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 855–861.
- Canas-Marin W. A., Guerrero-Aconcha U. E. and Ortiz-Arango J. D., 2005**, Comparison of different cubic equations of state and combination rules for predicting residual chemical potential of binary and ternary Lennard–Jones mixtures: Solid-supercritical fluid phase equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, 234, 42–50.
- Charoenchaitrakool M., Dehghani F., Foster N. R., 2000**, Micronization by Rapid Expansion of Supercritical Solutions to Enhance the Dissolution Rates of Poorly Water-Soluble Pharmaceuticals, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4794-4802.
- Chen S. S. and Kreglewski A., 1977**, Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I. Pure Fluids. *Ber. Bunsen-Ges.* 81 (10), 1048.
- Chen Y-P., Chen Y-M. and Tang M., 2009**, Solubilities of cinnamic acid, phenoxyacetic acid and 4-methoxyphenylacetic acid in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 275, 33–38.
- Cheng K.-W., Kuo S.-J., Tang M. and Chen Y.-P., 2000**, Vapor–liquid equilibria at elevated pressures of binary mixtures of carbon dioxide with methyl salicylate, eugenol, and diethyl phthalate, *Journal of Supercritical Fluids*, 18, 87–99.
- Cheng K.-W., Tang M. and Chen Y.-P., 2001**, Vapor–liquid equilibria of carbon dioxide with diethyl oxalate, ethyl laurate, and dibutyl phthalate binary mixtures at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 181, 1–16.
- Cheng K.-W., Tang M. and Chen Y.-P., 2002a**, Solubilities of benzoin, propyl 4-hydroxybenzoate and mandelic acid in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 201, 79–96.
- Cheng K.-W., Tang M. and Chen Y.-P., 2002b**, Correlation of solid solubility for biological compounds in supercritical carbon dioxide: comparative study using solution model and other approaches, *Fluid Phase Equilibria*, 194–197, 483–491.
- Cheng C.-H. and Chen Y.-P., 2005**, Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide with isopropyl acetate, diethyl carbonate, and ethyl butyrate at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 234, 77-83.
- Cheng C.-H. and Chen Y.-P., 2006**, Vapor–liquid equilibria for the ternary system of carbon dioxide + ethanol + ethyl acetate at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 242, 169–175.
- Chouai A., Laugier S. and Richon D., 2002**, Modeling of thermodynamic properties using neural networks: Application to refrigerants, *Fluid Phase Equilibria*, 199, 53-62.
- Chrastil, J., 1982**, Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *Journal of Physical Chemistry*, 86, 3016–3021.
- Christov M. and Dohrn R. 2002**, High-pressure fluid phase equilibria Experimental methods and systems investigated (1994–1999) *Fluid Phase Equilibria*, 202, 153–218.
- Cocero M.J., Martin A., Mattea F. and Varona Salima, 2009**, Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications, *J. of Supercritical Fluids*, 47, 546–555.
- Coimbra P., Gil M.H., Duarte C.M.M., Heron B.M. and de Sousa H.C., 2005**, Solubility of a spiroindolinonaphthoxazine photochromic dye in supercritical carbon dioxide: Experimental determination and correlation, *Fluid Phase Equilibria*, 238 (2005) 120–128.
- Coimbra P., Duarte C.M.M. and de Sousa H.C., 2006a**, Cubic equation-of-state correlation of the solubility of some anti-inflammatory drugs in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 139, 188-199.
- Coimbra P., Blanco M.R., Costa Silva H.S.R., Gil M.H. and de Sousa H.C., 2006b**, Experimental Determination and Correlation of Artemisinin’s Solubility in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 1097-1104.
- Coimbra P., Fernandes D., Ferreira P., Gil M. H. and de Sousa H.C., 2008a**, Solubility of Irgacure® 2959 Photoinitiator in Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Determination and Correlation, *J. of Supercritical Fluids*, 45, 272–281.
- Coimbra P., Fernandes D., Gil M.H. and de Sousa Herminio C., 2008b**, Solubility of Diflunisal in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 1990–1995.
- Coquelet C., Rivollet F., Jarne C., Valtz A. and Richon D., 2006**, Measurement of physical properties of refrigerant mixtures. Determination of phase diagrams, *Energy Conversion and Management*, 47, 3672–3680.
- Cortesi A., Kikic I., Alessi P., Turtoi G. and Garnier S., 1999**, Effect of chemical structure on the solubility of antioxidants in supercritical carbon dioxide: experimental data and correlation, *J. of Supercritical Fluids*, 14, 139–144.
- Curry B. and Morgan P.H., 2006**, Model selection in neural networks: some difficulties, *Eur. J. Operational Research*, 170, 567-577.
- Darwish N.A., 2007**, Application and Performance of Neural Networks in the Correlation of Thermophysical Properties of Long-Chain n-Alkanes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 4717-4725.

- de la Fuente J.C., Valderrama J.O., Bottini S.B. and del Valle J.M., 2005**, Measurement and modeling of solubilities of capsaicin in high-pressure CO<sub>2</sub>, *J. of Supercritical Fluids*, 34, 195–201
- del Valle J.M. and Aguilera J.M., 1988**, An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in Supercritical CO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1551.
- Demuth H. et Beale M., 2000**, Neural Network Toolbox, for use with MATLAB®, User's Guide version 4, The MathWorks Inc.
- Derevich I. V., Gromadskaya R. S., 2003**, Modeling of the Solubility of Solid High-Molecular-Weight Organic Substances in Supercritical Fluids, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 37, 144–152.
- Dias A.M. A., Carrier H., Daridon J. L. and Pamies J. C., 2006**, Lourdes F. Vega, João A. P. Coutinho, Isabel M. Marrucho, Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide-Perfluoroalkane Mixtures: Experimental Data and SAFT Modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2341-2350.
- Dreyfus G., 2005**, Neural Networks: Methodology and Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Duarte A. R. C., Coimbra P., de Sousa H. C. and Duarte C. M. M., 2004**, Solubility of Flurbiprofen in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 449-452.
- Duarte A. R. C., Santiago S., de Sousa H. C. and Duarte C. M. M., 2005**, Solubility of Acetazolamide in Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of Ethanol as a Cosolvent, *J. Chem. Eng. Data*, 50, 216-220.
- Economou I.G., Gregg C.J. and Radosz M., 1992**, Solubilities of Solid Polynuclear Aromatics (PNA's) in Supercritical Ethylene and Ethane from Statistical Associating Fluid Theory (SAFT): Toward Separating PNA's by Size and Structure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2620-2624
- Edgar, T.F., Himmelblau D.M. and Lasdon L.S., 2001**, Optimization of Chemical Processes 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill, New York, NY.
- Eliosa-Jiménez G., Silva-Oliver G., Garcia-Sánchez F. and de Ita de la Torre A., 2007**, High-pressure vapour-liquid equilibria in the nitrogen + n-hexane system, *J. Chem. Eng. Data*, 52, 395-404.
- Eliosa-Jiménez G., Garcia-Sánchez F., Silva-Oliver G. and Salinas R. M., 2009**, Vapor-liquid equilibrium data for the nitrogen + n-octane system from (344.5 to 543.5)K and at pressures up to 50MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 282, 3–10
- Elizalde-Solis O., Galicia-Luna L.A., Sandler S.I. and Sampayo-Hernández J.G., 2003**, Vapor-liquid equilibria and critical points of the CO<sub>2</sub> + 1-hexanol and CO<sub>2</sub> + 1-heptanol systems, *Fluid Phase Equilibria*, 210, 215–227.
- Engelbrecht A. P., 2007**, Computational Intelligence: An Introduction Second Edition, John Wiley & Sons Chichester, West Sussex, England.
- Englezos P. and Kalogerakis N., 2001**, Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers, Marcel Dekker Inc., New York, USA.
- English Niall J. and Carroll Daniel G., 2001**, Prediction of Henry's Law Constants by a Quantitative Structure Property Relationship and Neural Networks, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 41, 1150-1161.
- Escobedo-Alvarado G. N., Sandler S. I. and Scurto A. M., 2001**, Modeling of solid-supercritical fluid phase equilibria with a cubic equation of state— $G^{ex}$  model, *J. of Supercritical Fluids*, 21, 123–134.
- Eslamloueyan R. and Khademi M.H., 2009**, Estimation of thermal conductivity of pure gases by using artificial neural networks, *International Journal of Thermal Sciences*, 48, 1094-1101.
- Fages J., Lochard H., Rodier E., Letourneau J.J. et Sauceau M., 2003**, La génération de solides divisés par fluides supercritiques, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81, 161-175.
- Faundez C.A., Diaz-Valdes J. and Valderrama J.O., 2007**, Determining sublimation pressures from solubility data of solids in different solvents, *Thermochimica Acta*, 462, 25–31.
- Fausett L., 1994**, Fundamentals of Neural Networks—Architectures, Algorithms and Applications, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1994.
- Favareto R., Cabral V.F., Corazza M.L. and Cardozo-Filho L., 2008**, Vapor-liquid and solid-fluid equilibrium for progesterone +CO<sub>2</sub>, progesterone + propane, and progesterone + n-butane systems at elevated pressures, *J. of Supercritical Fluids*, 45, 161–170.
- Fekrache D. and Chitour C.E., 2008**, Contribution de groupes couplée aux réseaux de neurones artificiels pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières, 1<sup>ère</sup> Conférence Internationale sur la Thermodynamique de l'Environnement et le Développement Durable, 6-8 Mai, Tlemcen, Algérie.
- Feng Li-Chia, Cheng Kong-Wei, Tang Muoi and Chen Yan-Ping, 2001**, Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with ethyl benzoate, diethyl succinate and isoamyl acetate binary mixtures at elevated pressures, *J. of Supercritical Fluids*, 21, 111–121.
- Ferri, A, Banchemo. M, Manna .L and Sicardi. S, 2004**, A new correlation of solubilities of azoic compounds and anthraquinone derivatives in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 32, 27–35.

- Foresee. F.D and Hagan. M.T, 1997**, Gauss-Newton approximation to Bayesian regularisation in: Proceedings of the 1997 International Joint Conference on Neural Networks, p. 1930-1935.
- Fornari. R, Alessi. P and Kikic. I, 1990**, High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978–1987), *Fluid Phase Equilibria*, 57, 1–33.
- Fornari. T, Chafer. A, Stateva. R.P and Reglero. G, 2005**, A New Development in the Application of the Group Contribution Associating Equation of State To Model Solid Solubilities of Phenolic Compounds in SC-CO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8147-8156.
- Freeman. J.L and Skapura. D.M, 1991**, Neural Networks: Algorithms, Applications and Programming Techniques, Addison-Wesely Pub.
- Furuya T. and, Teja A. S., 2004**, The solubility of high molecular weight n-alkanes in supercritical carbon dioxide at pressures up to 50 MPa, *J. of Supercritical Fluids*, 29, 231–236.
- Ganguly. S, 2003**, Prediction of VLE data using artificial radial basis function network, *Comput. Chem. Engng.* 27, 1445-1454.
- Gani R., Muro-Sunea. N., Sales-Cruz M., Leibovici C. and O’Connell J. P., 2006**, Mathematical and numerical analysis of classes of property models, *Fluid Phase Equilibria*, 250, 1–32.
- Gao J., Li L-D., Zhu Z-Y. and Ru S-G., 2004**, Vapor–liquid equilibria calculation for asymmetric systems using Patel–Teja equation of state with a new mixing rule, *Fluid Phase Equilibria*, 224, 213–219.
- Garcia-Sánchez F., Eliosa-Jiménez G., Silva-Oliver G. and Vázquez-Román R., 2004**, Vapor–liquid equilibria of nitrogen–hydrocarbon systems using the PC-SAFT equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 217, 241–253.
- Garcia-Sánchez F., Eliosa-Jiménez G., Silva-Oliver G. and Godnez-Silva A., 2007**, High-pressure, (vapor + liquid) equilibria in the (nitrogen + n-heptane) system, *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 893–905.
- Garcia-Sánchez F., Eliosa-Jiménez G., Silva-Oliver G. and Garca-Flores B. E., 2009**, Vapor–Liquid Equilibrium Data for the Nitrogen + n-Decane System from (344 to 563) K and at Pressures up to 50 Mpa, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 435-438.
- Garmroodi A., Hassan J. and Yamini Y., 2004**, Solubilities of the Drugs Benzocaine, Metronidazole Benzoate, and Naproxen in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 709-712.
- Ghanadzadeh H. and Ahmadifar H., 2008**, Estimation of (vapour + liquid) equilibrium of binary systems (tert-butanol + 2-ethyl-1-hexanol) and (n-butanol + 2-ethyl-1-hexanol) using an artificial neural network, *J. Chem. Thermodynamics*, 40, 1152–1156.
- Ghaziaskar H.S. and Kaboudvand M., 2008**, Solubility of trioctylamine in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 44 148–154.
- Ghargheizi F., Alamdari R.F. and Angaji M.T., 2008**, A New Neural Network-Group Contribution Method for Estimation of Flash Point Temperature of Pure Components, *Energy & Fuels*, 22, 1628–1635
- Gomez-Prieto M. S., Ruiz del Castillo M. L., Gema F., Santa-Maria G. and Gracia P. B., 2007**, Application of Chrastil’s model to the extraction in SC-CO<sub>2</sub>, of  $\beta$ -carotene and lutein in *Mentha spicata* L., *J. of Supercritical Fluids*, 43 32–36.
- Goodarznia I. and Esmaeilzadeh F., 2002**, Solubility of an Anthracene, Phenanthrene, and Carbazole Mixture in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 47, 333-338.
- Gordillo M.D., Pereyra C. and Martinez E.J., 2004**, de la Ossa, Supercritical Fluid-Solid Phase Equilibria Calculations by Cubic Equations of State and Empirical Equations: Application to the Palmitic Acid + Carbon Dioxide System, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 435-438.
- Gordillo. M.D, Blanco M.A, Pereyra C. and Martinez de la Ossa E.J, 2005**, Thermodynamic modelling of supercritical fluid–solid phase equilibrium data, *Computers and Chemical Engineering*, 29, 1885–1890.
- Graboski M.S and Daubert T.E, 1978**, A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. I.Hydrocarbon systems. *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, 17, 443-448.
- Gross J. and Sadowski G., 2001**, Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1244-1260.
- Guigard S. E and Stiver W. H, 1998**, A Density-Dependent Solute Solubility Parameter for Correlating Solubilities in Supercritical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3786-3792.
- Guimaraes P.R.B and McGreavy C, 1995**, Flow of information through an artificial neural network, *Comput. Chem. Engng.* 19 Suppl. S741-S746.
- Gupta M.M, Jin. L and Homma N., 2003**, Static and Dynamic Neural Networks: From Fundamentals to Advanced Theory, John Wiley & Sons.
- Haelssig J.B., Thibault J., and Tremblay A.Y., 2008**, A: Y Tremblay, Correlation of the Transport Properties for the Ethanol-Water System Using Neural Networks, *Chemical Product and Process Modeling*, 3, Art. 56
- Hagan T, Demuth H.B and Beale M.H., 1996**, Neural Network Design, PWS Publishing, Boston, MA.



- Hagan M.T and Menhaj M.B, 1994**, Training feedforward networks with Marquardt algorithm IEEE Trans. *Neural Net.*, 5, 989-993.
- Han S. J., Lin H. M. and Chao K. C., 1998**, Vapour-Liquid Equilibrium of Molecular Fluid Mixtures by Equation of State, *Chem. Eng. Science*, 43, 2327.
- Hansen H.K., Rasmussen P., Fredenslund Aa, Schiller M. and Gmehling J., 1991**, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension, *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2352-2358.
- Hartono R., Mansoori G.A. and Suwono A., 2001**, Prediction of solubility of biomolecules in supercritical solvents, *Chem. Eng. Science*, 56, 6949–6958.
- Hauthal W.H., 2001**, Advances with supercritical Fluids: [review], *Chemosphere*, 43, 123-135.
- Havel J, Lubal P and Farkova M, 2002**, Evaluation of chemical equilibria with the use of artificial neural networks, *Polyhedron*, 21, 1375-1384.
- Haykin S, 1999**, Neural Networks: A Comprehensive Foundation, 2nd Ed., Prentice Hall, and Upper Saddle River, NJ.
- Hemmateenejad B., Shamsipur M., Miri R., Elyasi M., Foroghnia F. and Sharghi H., 2008**, Linear and nonlinear quantitative structure–property relationship models for solubility of some anthraquinone, anthrone and xanthone derivatives in supercritical carbon dioxide, *Analytica Chimica Acta*, 610, 25-34.
- Henrique H.M, Lima E.L and Seborg D.E, 2000**, Model structure determination in neural network models, *Chem. Eng. Science*, 55, 5457-5469.
- Himmelblau D. M, 2008**, Accounts of Experiences in the Application of Artificial Neural Networks in Chemical Engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5782–5796.
- Hojjati M., Yamini Y., Khajeh M. and Vatanara A., 2007**, Solubility of some statin drugs in supercritical carbon dioxide and representing the solute solubility data with several density-based correlations, *J. of Supercritical Fluids*, 41, 187–194.
- Housaindokht M.R. and Bozorgmehr M.R., 2008**, Calculation of solubility of methimazole, phenazopyridine and propranolol in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 43, 390–397.
- Huang C-C., Tang M., Tao W-H. and Chen Y-P., 2001**, Calculation of the solid solubilities in supercritical carbon dioxide using a modified mixing model, *Fluid Phase Equilibria*, 179, 67–84.
- Huang Z, Kawi S and Chiew Y.C., 2004a**, Solubility of cholesterol and its esters in supercritical carbon dioxide with and without cosolvents, *J. of Supercritical Fluids*, 30, 25–39.
- Huang Z, Lu W.D., Kawi S. and Chiew Y.C., 2004b**, Solubility of Aspirin in Supercritical Carbon Dioxide with and without Acetone, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1323-1327.
- Huang Z, Yang X-W., Sun G-B., Song S-W. and Kawic S., 2005**, The solubilities of xanthone and xanthene in supercritical carbon dioxide: Structure effect, *J. of Supercritical Fluids*, 36, 91–97
- Huang S-Y., Tang M., Ho S.L. and Chen Y-P., 2007**, Solubilities of N-phenylacetamide, 2-methyl-N-phenylacetamide and 4-methyl-N-phenylacetamide in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 42, 165–171.
- Huang S.H. and Radosz M., 1990**, Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2284–2294.
- Huron M.J. and Vidal J., 1979**, New mixing rules in simple equation of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 3, 255-271.
- Huuskonen J., Salo M. and Taskinen J., 1998**, Aqueous Solubility Prediction of Drugs Based on Molecular Topology and Neural Network Modeling, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 38, 450-456.
- Hwu W-H., Cheng J-S., Cheng K-W. and Chen Y-P., 2004a**, Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide with ethyl caproate, ethyl caprylate and ethyl caprate at elevated pressures, *J. of Supercritical Fluids*, 28, 1-9.
- Hwu W-H, Cheng C-H., Tang M. and Chen Y-P., 2004b**, Vapor–liquid equilibrium of carbon dioxide with diethyl methylmalonate, diethyl ethylmalonate and diethyl n-butylmalonate at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 215, 237–244.
- Iliuta M.C., Iliuta I. and Larachi F., 2000**, Vapour-liquid equilibrium data analysis for mixed solvent} electrolyte systems using neural network models, *Chemical Engineering Science*, 55, 2813-2825.
- Ismadji S., 2008**, Solubility of Methyl Salicylate in Supercritical Carbon Dioxide at Several Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (9), 2207–2210.
- Ismadji S. and Bhatia S.K., 2003**, Solubility of selected esters in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 27, 1-11
- Jerbi Y., 2006**, Evaluation des options et gestion des risques financiers per les réseaux de neurones et par les modèles à volatilité stochastique, *Thèse de Doctorat*, Uninersité Paris 1-Ponthéon-Sorbonne et Université de Sfax, Tunisie.

- Jha S.K. and Madras G., 2005a**, Neural Network Modeling of Adsorption Equilibria of Mixtures in Supercritical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 7038-7041.
- Jha S.K. and Madras G., 2005b**, Correlations for binary phase equilibria in high-pressure carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 238, 174–179.
- Jouyban A., Chan H-K. and Foster N.R., 2002**, Mathematical representation of solute solubility in supercritical carbon dioxide using empirical expressions, *J. of Supercritical Fluids*, 24 19–35.
- Jouyban A., Majidi M.R., Jabbaribar F.K. and Asadpour Z., 2004**, Solubility prediction of anthracene in binary and ternary solvents by artificial neural networks (ANNs), *Fluid Phase Equilibria*, 225, 133–139.
- Jouyban A., Soltani S. and Zeynali K.A., 2007**, Solubility Prediction of Drugs in Supercritical Carbon Dioxide Using Artificial Neural Network, *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 6, 243-250.
- Jung J and Perrut M, 2001**, Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey, *J. of Supercritical Fluids*, 20, 179–219.
- Kaboudvand M. and Ghaziaskar H.S., 2008**, Solubility of Tridodecylamine in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 1841–1845.
- Kamali M.J. and Mousavi M., 2008**, Analytic, neural network, and hybrid modeling of supercritical extraction of  $\alpha$ -pinene, *J. of Supercritical Fluids*, 47 168–173.
- Karabulut E.Ö. and Koyuncu M., 2007**, Neural network-based correlations for the thermal conductivity of propane, *Fluid Phase Equilibria*, 257, 6–17.
- Karimi H. and Yousefi F., 2007**, Correlation of Vapour Liquid Equilibria of Binary Mixtures Using Artificial Neural Networks, *Chin. J. Chem. Eng.*, 15, 765-771.
- Khayamian T., Esteki M., 2004**, Prediction of solubility for polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical carbon dioxide using wavelet neural networks in quantitative structure property relationship, *J. of Supercritical Fluids*, 32 ,73-78.
- Khimeche K., Alessi P., Kikic I. and Dahmani A., 2007**, Solubility of diamines in supercritical carbon dioxide Experimental determination and correlation, *J. of Supercritical Fluids*, 41 ,10–19.
- Kim C.H., Vimalchand P., Donohue M.D. and Sandler S.I, 1986**, Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory, *AIChE J.*, 32, 1726-1733.
- Kiran E., Brunner G. and Smith Jr. R. L., 2009**, The 20th anniversary of the Journal of Supercritical Fluids– A special issue on future directions in supercritical fluid science and technology, *J. of Supercritical Fluids*, 47, 333–335.
- Kiss I.Z., Mandi. G. and Beck. M.T., 2000**, Artificial Neural Network Approach to Predict the Solubility of C60 in Various Solvents, *J. Phys. Chem. A*, 104, 8081-8088.
- Knapp H., Döring R., Oellrich L., Plöcker U. and Prausnitz J. M., 1981**, Vapor–Liquid Equilibria for Mixtures of Low-Boiling Substances, DECHEMA Chem. Data Series VI.
- Knez Z., Skerget M., Sencar-Bozic P. and Rizner A., 1995**, Solubility of Nifedipine and Nitrendipine in Supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Chem. Eng. Data*, 40, 216-220.
- Knez Z., Skerget M. and Uzunali A., 2007**, Phase equilibria of vanillins in compressed gases, *J. of Supercritical Fluids*, 43, 237–248.
- Kontogeorgis G.M., Voutsas E.C., Yakoumis I.V. and Tassios D.P., 1996**, An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4310.
- Kulik B., Kruse S. and Pelto J., 2008**, High pressure phase equilibrium studies of the pyrrole–carbon dioxide binary system, *J. of Supercritical Fluids*, 47 135–139.
- Kumar S.K and Johnston K. P., 1988**, Modelling the solubility of solids in supercritical fluids with density as the independent variable, *J. of Supercritical Fluids*, 1, 15-22.
- Kurnlk R.T. and Holla. S. J., 1981**, R.C. Reid, Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 26, 47-51.
- Kwak T.Y. and Mansoori G. A., 1986**, van der Waals mixing rules for cubic equations of state. Applications for supercritical fluid extraction modelling, *Chemical Engineering Science*, 41, 1303-1309.
- Laugier S., Rivollet F. and Richon D., 2007**, New volume translation for cubic equations of state, *Fluid Phase Equilibria*, 259, 99–104.
- Laugier S. and Richon D., 2003**, Use of artificial neural networks for calculating derived thermodynamic quantities from volumetric property data, *Fluid Phase Equilibria*, 210, 247-255.
- Laursen T. and Andersen S.I., 2002**, High-pressure vapour-liquid equilibrium for nitrogen-methanol, *J. Chemical and Engineering Data*, 47, 1173-1174.
- Lazzús J.A., 2009a**, Prediction of solid vapor pressures for organic and inorganic, compounds using a neural network, *Thermochimica Acta*, 489, 53–62.

- Lazzús J.A., 2009b**,  $\rho$ -T-P prediction for ionic liquids using neural networks, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40, 213–232.
- Lee M.-J., Kou C.-F., Cheng J.-W. and Lin H.-M., 1999**, Vapor–liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with 1, 2-dimethoxybenzene, 2-methoxyphenol, or p-cresol at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 162, 211–224.
- Lin H.-M., Ho C.-C. and Lee M.-J., 2004**, Solubilities of disperse dyes of blue 79:1, red 82 and modified yellow 119 in supercritical carbon dioxide and nitrous oxide, *J. of Supercritical Fluids*, 32, 105–114.
- López J.A., Trejos V.M. and Cardona C.A., 2006**, Objective functions analysis in the minimization of binary VLE data for asymmetric mixtures at high pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 248, 147–157.
- López J.A. and Cardona C. A., 2006**, Phase equilibrium calculations for carbon dioxide + n-alkanes binary mixtures with the Wong–Sandler mixing rules, *Fluid Phase Equilibria*, 239, 206–212.
- López J.A. and Trejos. V.M., 2009**, Cardona C.A., Parameters estimation and VLE calculation in asymmetric binary mixtures containing carbon dioxide + n-alkanols, *Fluid Phase Equilibria*, 275, 1–7.
- Lu C., Tian Y., Xu. W., Li D. and Zhu R., 2008**, High-pressure phase equilibrium for the binary systems of {carbon dioxide (1) + dimethyl carbonate (2)} and {carbon dioxide (1) + diethyl carbonate (2)} at temperatures of 273 K, 283 K, and 293 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 40, 321–329.
- Lucien F. P. and Foster N. R., 2000**, Solubilities of solid mixtures in supercritical carbon dioxide: a review, *J. of Supercritical Fluids*, 17, 111–134.
- Macnaughton S. J., Kikic I., Foster N. R., Alessi P., Cortesi A. and Colombo I., 1996**, Solubility of Anti-Inflammatory Drugs in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 1083–1086.
- Marr R., Gamse T., 2000**, Use of supercritical fluids for different processes including new developments—a review, *Chemical Engineering and Processing*, 39, 19–28.
- Martín A. and Cocero M.J, 2008**, Micronization processes with supercritical fluids: Fundamentals and mechanisms, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 339–350
- Mathias P.M, Klotz H.C. and Prausnitz J.M., 1991**, Equation-of-State mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance, *Fluid Phase Equilibria*, 67, 31–44.
- Matias A.A, Nunes A. V. M., Casimiro T. and Duarte C.M.M, 2004**, Solubility of coenzyme Q10 in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 28, 201–206.
- MATLAB, 2001**, for Windows, The Language of Technical Computing, Ver. 6.1.0.450 Release 12.1, The MathWorks, Inc.
- Medina. I. and Bueno J. L., 2001**, Solubilities of 2,3-dimethylanilin and 3-nitrotoluol in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 187–188, 337–345.
- Mendes R.L., Nobre B.P., Coelho J.P. and Palavra A.F., 1999**, Solubility of  $\beta$ -carotene in supercritical carbon dioxide and ethane, *J. of Supercritical Fluids*, 16, 99–106.
- Mendez-Santiago J. and Teja A.S, 1999**, The solubility of solids in supercritical fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 158–160, 501–510.
- Michelsen M. L. and Kistenmacher H., 1990**, On composition-dependent interaction coefficients. *Fluid Phase Equilibria*, 58, 229.
- Miller D.J., Hawthorne S.B., Clifford A.A. and Zhu S., 1996**, Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Supercritical Carbon Dioxide from 313 K to 523 K and Pressures from 100 bar to 450 bar, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 779–786.
- Mohammadi A.H., Afzal W. and Richon D., 2008**, Determination of Critical Properties and Acentric Factors of Petroleum Fractions Using Artificial Neural Networks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3225–3232
- Mohanty S., 2005**, Estimation of vapour liquid equilibria of binary systems, carbon dioxide-ethyl caproate, ethyl caprylate and ethyl caprate using artificial neural networks, *Fluid Phase Equilib.*, 235, 92–98.
- Mohanty S., 2006**, Estimation of vapour liquid equilibria for the system, carbon dioxide-difluormethane using artificial neural networks, *Int. J. Refrigeration*, 29, 243–249.
- Montequi I., Alonso E., Martín A. and Cocero M.J., 2008**, Solubility of Diisopropoxitanium Bis(acetylacetonate) in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 204–206.
- Mukhopadhyay M, 2000**, Natural Extracts Using SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE, CRC Press LLC, N.W.
- Mukhopadhyay M. and Rao Raghuram G.V.R., 1993**, Thermodynamic modelling for supercritical fluid process design, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 922–930.
- Murga R., Sanz. M.T., Beltran S. and Cabezas J.L., 2002**, Solubility of some phenolic compounds contained in grape seeds, in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 23, 113–121.
- Murga R., Sanz. M.T., Beltran S. and Cabezas J.L., 2003**, Solubility of three hydroxycinnamic acids in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 27, 239–245.

- Murga R., Sanz M.T., Beltran S. and Cabeza J.L., 2004**, Solubility of Syringic and Vanillic Acids in supercritical Carbon Dioxide *J. Chem. Eng. Data*, 49, 779-782
- Nannoolal Y., Rarey J., Ramjugernath D. and Cordes W., 2004**, Estimation of pure component properties. Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions, *Fluid Phase Equilibria*, 226, 45–63.
- Nannoolal Y., Rarey J. and Ramjugernath D., 2007**, Estimation of pure component properties. Part 2. Estimation of critical property data by group contribution, *Fluid Phase Equilibria*, 252, 1–27.
- Nannoolal Y., Rarey J. and Ramjugernath D., 2008**, Estimation of pure component properties. Part 3: Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions; *Fluid Phase Equilibria*, 269, 117–133.
- Nelder J.A. and Mead R., 1965**, A Simplex Method for Function Minimization," *Computer J.*, 7, 308-313.
- Nocedal. J. and Wright S.J., 1999**, Numerical Optimization, Springer-Verlag, New York.
- Orbey H. and Sandler S.I., 1998**, Modeling Vapor-Liquid Equilibria: Cubic Equations of State and Their Mixing Rules, Cambridge University Press.
- Panagiotopoulos A.Z. and Reid R.C., 1986**, New Mixing Rule for Cubic Equation of State for Highly Polar, Asymmetric Systems, in: K.C. Chao, R.L. Robinson (Eds.), Equations of State: Theories and Applications, ACS Symposium Series, vol. 300, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 571–582.
- Park C.I., Shin M.S. and Kim H., 2009**, Solubility of climbazole and triclocarban in supercritical carbon dioxide: Measurement and correlation, *J. Chem. Thermodynamics*, 41, 30–34.
- Pasquali I, Bettini R. and Giordano F, 2008**, Supercritical fluid technologies: An innovative approach for manipulating the solid-state of pharmaceuticals, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 399–410.
- Patel N.C. and Teja A.S., 1982**, A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, 37, 463-473.
- Peng D-Y. and Robinson D.B., 1976**, A new two-constant equation of state, *Ind. Eng.Chem. Fundam.*, 15, 59-64.
- Pereira P.J, Coto. B, Mendiña C, Gomes de Azevedo E. and Nunes da Ponte M., 2004**, High pressure phase equilibrium for  $\delta$ -tocopherol + CO<sub>2</sub>, *Fluid Phase Equilibria*, 216, 53–57.
- Pereiro A.B., Rodríguez A., Canosa J. and Tojo J., 2005**, Vapor–liquid equilibria for systems of diethyl carbonate and ketones and determination of group interaction parameters for the UNIFAC and ASOG methods, *Fluid Phase Equilibria*, 235 ,83–91.
- Perez E., Cabanas A., Sanchez-Vicente Y., Renuncio J.A.R. and Pando C., 2008**, High-pressure phase equilibria for the binary system carbon dioxide + dibenzofuran, *J. of Supercritical Fluids*, 46, 238-244.
- Petersen R., Fredenslund A. and Rasmussen P., 1994**, Artificial neural networks as a predictive tool for vapor-liquid equilibrium, *Comput. Chem. Engng.*, 18, Suppl. S63-S67.
- Pfohl O., Petkov S. and Dohrn R. G., 1998**, in: 8th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design, April 26-May 1, Noordwijkerhout, Netherlands. <http://www.tu-harburg.de/v8/gruppe-prof-smirnova/veroeffentlichungen/pe-2000.html>
- Piotrowski K., Piotrowski J. and Schlesinger J., 2003**, Modelling of complex liquid-vapour equilibria in the urea synthesis process with the use of artificial neural network, *Chem. Engng. Processing*, 42, 285-289.
- Plumb A.P, Rowe R.C, York P. and Doherty C., 2002**, The effect of experimental design on the modelling of a tablet coating formulations using artificial neural networks, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 16 ,281-288.
- Plumb A. P., Rowe R. C., York P. and Brown M., 2005**, Optimisation of the predictive ability of artificial neural network (ANN) models: A comparison of three ANN programs and four classes of training algorithm, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 25, 395-405.
- Poling B. E., Prausnitz J. M. and O’Connell J. P., 2001**, The Properties of Gases and Liquids, 5<sup>th</sup> Edition, MacGraw-Hill, New York.
- Powell M. J. D, 1977**, Restart procedures for the conjugate gradient method, *Math. Prog.* 12, 241-254.
- Raal J.D. and Muhlbauer A.L., 1998**, Phase Equilibria: Measurement and Computation, Taylor and Francis, London.
- Redlich O. and Kwong J.N.S, 1949**, On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chemistry Research*, 44, 233.
- Renon H. and Prausnitz J.M., 1968**, Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.*, 14, 135-144.
- Reverchon E. and Adami R., 2006**, Nanomaterials and supercritical fluids, *J. of Supercritical Fluids*, 37, 1–22.
- Romero C., Villares A., Haro M., Giner B. and Lafuente C., 2006**, Experimental and predicted vapour–liquid equilibrium of 1,4-dioxane with cycloalkanes and benzene, *Fluid Phase Equilibria*, 238 ,1–6.

- Ruckenstein E. and Shulgin I., 2001**, Cubic Equation of State and Local Composition Mixing Rules: Correlations and Predictions. Application to the Solubility of Solids in Supercritical Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2544-2549.
- Rumelhart D.E., Williams R.J. and Hinton G.E., 1986**, Learning internal representations by error propagation, In: D.J. McLelland, D.E. Rumelhart, (Eds.), *Parallel Distributed Processes*, MIT Press, Cambridge, MA, p. 318-362.
- Safamirzaei M., Modarress H., Mohsen-Nia. M., 2008**, Modeling and predicting the Henry's law constants of methyl ketones in aqueous sodium sulfate solutions with artificial neural network, *Fluid Phase Equilibria*, 266, 187-194.
- Saldana M.D. A., Tomberli B, Guigard S.E., Goldman S. and Gray C.G., Temelli F., 2007**, Determination of vapor pressure and solubility correlation of phenolic compounds in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. of Supercritical Fluids*, 40, 7-19.
- Samarasinghe S., 2006**, *Neural Networks for Applied Sciences and Engineering*, Taylor & Francis.
- Sandler S. I. and Models ed, 1994**, for *Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker, New York
- Sandler S., 1999**, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, Chapitres 6, 7 et 8.
- Sarle W.S., ed., 1997**, Neural Network FAQ, part 1 of 7: Introduction, periodic posting to the Usenet newsgroup comp.ai.neural-nets, URL: <ftp://ftp.sas.com/pub/neural/FAQ.html>
- Sauceau M., Letourneau J-J., Richon D. and Fages J., 2003**, Enhanced density-based models for solid compound solubilities in supercritical carbon dioxide with cosolvents, *Fluid Phase Equilibria*, 208, 99-113.
- Scalabrin G., Piazza L. and Cristofoli G., 2002**, Application of neural networks to a predictive extended corresponding states model for pure halocarbons thermodynamics, *Int. J. Thermophys.* 23, 57-75.
- Schmitz J.E., Zemp R.J. and Mendes M.J., 2006**, Artificial neural networks for the solution of the phase stability problem, *Fluid Phase Equilibria*, 245, 83-87.
- Schwinghammer S., Siebenhofer M. and Marr. R., 2006**, Determination and modelling of the high-pressure vapour-liquid equilibrium carbon dioxide-methyl acetate, *J. of Supercritical Fluids*, 38, 1-6.
- Scurto A. M., Lubbers C. M., Xu G. and Brennecke J. F., 2001**, Experimental measurement and modeling of the vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide + chloroform, *Fluid Phase Equilibria*, 190, 135-147.
- Secuianu C., Feroiu V. and Geana D., 2003**, High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the System Carbon Dioxide and 2-propanol at Temperatures from (293.25 to 323.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 48, 1384-1386.
- Secuianu C., Feroiu V. and Geana D., 2004**, High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the System Carbon Dioxide + 1-Butanol at Temperatures from (293.15 to 324.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1635-1638.
- Sengers J.V, Kayser R.F, Peters C.J. and White Jr. H.J., (eds.), 2000**, *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Elsevier, Amsterdam.
- Shamsipur M., Fathi. M. R., Yamini Y. and Ghiasvand A. R., 2002**, Solubility determination of nitrophenol derivatives in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 23, 225-231.
- Shamsipur M., Fasihi. J., Khanchi A., Yamini Y. Valinezhad A. and Sharghi. H, 2008**, Solubilities of some 9, 10-anthraquinone derivatives in supercritical carbon, dioxide: A cubic equation of state correlation, *J. of Supercritical Fluids*, 47, 154-160.
- Sharma R., Singhal D., Ghosh R. and Dwivedi A., 1999**, Potential applications of artificial neural networks to thermodynamics: vapour-liquid equilibrium predictions, *Comput. Chem. Engng.* 23, 385-390.
- Shen Z., Li. D. and McHugh M.A., 2006**, Solubility of Pyrazine and Its Derivatives in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 2056-2064.
- Shin M.S. and Kim. H, 2008**, Solubility of iodopropynyl butylcarbamate in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 270, 45-49.
- Silva-Oliver G., Eliosa-Jimenez G., Garcia-Sanchez F. and Avendano- Gomez J. R., 2006**, High-pressure vapor-liquid equilibria in the nitrogen-n-pentane system, *Fluid Phase Equilibria*, 250, 37-48.
- Silva-Oliver G., Eliosa-Jimenez G., Garcia-Sanchez F. and Avendano- Gomez J.R., 2007**, High-pressure vapor-liquid equilibria in the nitrogen-n-nonane system, *J. of Supercritical Fluids*, 42, 36-47.
- Si-Moussa C., Hanini S., Derriche R., Bouhedda M. and Bouzidi. A., 2008a**, Prediction of high-pressure vapor liquid equilibrium of six binary systems, carbon dioxide with six esters, using an artificial neural network model, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, 183-199.
- Si-Moussa C., Hanini S. and Derriche. R., 2008b**, An artificial neural network model for the prediction of the solubility of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in supercritical carbon dioxide, 11<sup>th</sup> European Meeting on Supercritical Fluids: Reactions, Materials and Natural Products Processing, Proceedings (ISASF) p 302, May 4-7, Barcelona, Spain, CD-Rom, 6, pp <http://www.isasf.net/>

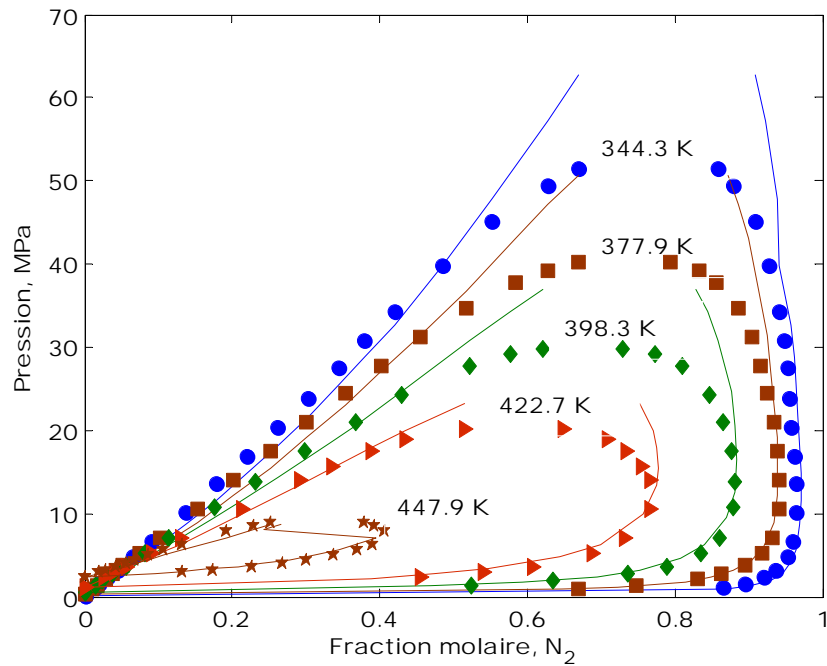
- Si-Moussa C., Derriche R. and Hanini S., 2008c**, An artificial neural network model for the prediction of binary vapour liquid equilibrium of diethyl carbonate with ketones and 1,4-dioxane with cycloalkanes and benzene, 1<sup>ère</sup> Conférence Internationale sur la Thermodynamique de l'Environnement et le Développement Durable, 6-8 Mai, Tlemcen, Algérie.
- Si-Moussa C., Hanini S., Derriche R., Kraouche M. and Abdellah Al Hadj A., 2009a**, Comparison between artificial neural network and density-based models for the correlation of the solubility of some pharmaceutical compounds in supercritical carbon dioxide, 9<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids New trends in Supercritical Fluids: Energy, Materials, Processing, Proceedings (ISASF) May 18-20, Arcachon, France, <http://www.isasf.net/>.
- Si-Moussa C., Hanini S., Derriche R. and Omari T., 2009b**, Comparison between neural network and PC-SAFT and Peng-Robinson EOS modeling of high-pressure vapor-liquid equilibrium of three {nitrogen - n-alkane} binaries, VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, EQUIFASE2009, October 17-20, ALGARVE, Praia da Rocha, Portugal.
- Skerget M., Novak-Pintaric Z., Knez Z. and Kravanja Z., 2002**, Estimation of solid solubilities in supercritical carbon dioxide: Peng-Robinson adjustable binary parameters in the near critical region, *Fluid Phase Equilibria*, 203, 111-132.
- Smith J., Van Ness H. and Abbott M., 2001**, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 6th ed. McGraw-Hill, New York, Chapters 11-14, 2001.
- Soave G., 1972**, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, 27, 1197-1203.
- Souahi F., Chitour. C.E. and Hachmaoui A., 2008**, Caractérisation des mélanges complexes par une méthode utilisant les réseaux de neurones artificiels, 1<sup>ère</sup> Conférence Internationale sur la Thermodynamique de l'Environnement et le Développement Durable, 6-8 Mai, Tlemcen, Algérie.
- Sovova H., 2001**, Solubility of Ferulic Acid in Supercritical Carbon Dioxide with Ethanol as Cosolvent, *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1255-1257.
- Sözen A., Özalp M. and Arcaklioglou E., 2007**, Calculation for the thermodynamic properties of an alternative refrigerant (R508b) using artificial neural network, *Applied Thermal Engineering*, 27, 551-559.
- Sparks D.L., Hernandez R., Estevez. L.A., Meyer. N. and French T., 2007**, Solubility of Azelaic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 52, 1246-1249.
- Sparks D.L., Estévez L.A., Hernandez R., Barlow K. and French T., 2008a**, Solubility of Nonanoic (Pelargonic) Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 407-410
- Sparks D. L., Hernandez. R. and Estévez. L.A., 2008b**, Evaluation of density-based models for the solubility of solids in supercritical carbon dioxide and formulation of a new model, *Chemical Engineering Science*, 63, 4292-4301.
- Stassi A., Bettini R., Gazzaniga A., Giordano F. and Schiraldi A., 2000**, Assessment of Solubility of Ketoprofen and Vanillic Acid in Supercritical CO<sub>2</sub> under Dynamic Conditions, *J. Chem. Eng. Data*, 45, 161-165.
- Stievano M. and Elvassore N., 2005**, High-pressure density and vapor-liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-acetone and carbon dioxide-dichloromethane, *J. of Supercritical Fluids*, 33, 7-14.
- Stryjek R and Vera J.H. 1986a**, PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures, *Canadian Journal Chemical Engineering*, 64,323-334.
- Stryjek R and Vera J.H. 1986b**, PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state with New Mixing Rules for Strongly Non Ideal mixtures, *Canadian Journal Chemical Engineering*, 64, 335-340.
- Su B., Xing H., Yang Y. and Ren Q., 2008**, Solubility of Oxymatrine in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 1672-1674.
- Su C-S. and Chen Y-P., 2007**, Correlation for the solubilities of pharmaceutical compounds in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 254, 167-173.
- Su C-S. and Chen Y-P., 2008**, Measurement and correlation for the solid solubility of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 43, 438-446.
- Suleiman D., Estevez L. A., Pulido.J. C., Garcia J. E. and Mojica. C., 2005**, Solubility of Anti-Inflammatory, Anti-Cancer, and Anti-HIV Drugs in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 50, 1234-1241.
- Sun Y-P., 2002**, Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Syntheses, Properties, and Applications, Marcel Dekker, New York.
- Swingler K, 1996**, Applying Neural Networks: A Practical Guide, Academic Press, London.

- Tabaraki R., Khayamian T. and Ensafi A. A., 2005**, Wavelet neural network modeling in QSPR for prediction of solubility of 25 anthraquinone dyes at different temperatures and pressures in supercritical carbon dioxide, *J. Molec. Graph. And Model.*, 25, 46-54.
- Tabaraki R., Khayamian T. and Ensafi A.A., 2006**, Solubility prediction of 21 azo dyes in supercritical carbon dioxide using wavelet neural network, *Dyes and Pigments*, 73 ,230-238.
- Taskinen J. and Yliruusi J., 2003**, Prediction of physicochemical properties based on neural network modelling, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55, 1163–1183.
- Thamanavat K. and Sun T., Teja A. S., 2009**, High-pressure phase equilibria in the carbon dioxide + pyrrole system, *Fluid Phase Equilibria*, 60–63.
- Tian G., Jin J., Zhang Z. and Guo. J., 2007**, Solubility of mixed solids in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 251, 47–51.
- Ting S.S.T, MacNaughton S. J., Tomasko D. L. and Foster N. R., 1993**, Solubility of Naproxen in Supercritical Carbon Dioxide with and without Cosolvents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1471-1481.
- Torrecilla J.S., Palomar J., García J., Rojo E. and Rodríguez F., 2008**, Modelling of carbon dioxide solubility in ionic liquids at sub and supercritical conditions by neural networks and mathematical regressions, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 93 ,149–159.
- Tsonopoulos C. and Heidman J. L., 1985**, From Redlich-Kwong to the Present, *Fluid Phase Equilibria*, 24, 1.
- Urata S., Takada A., Murata J., Hiaki T. and Sekiya A., 2002**, Prediction of vapour-liquid equilibrium for binary systems containing HFEs by using artificial neural network, *Fluid Phase Equilibria*, 199 ,63-78.
- Valderrama J.O., 1990**, A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Nonpolar Fluids and Their Mixtures. *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 87–90.
- Valderrama J.O, 2003**, The State of the Cubic Equations of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1603-1618.
- Valderrama J.O. and Alvarez V.H., 2004**, Temperature independent mixing rules to correlate the solubility of solids in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 32, 37–46.
- Valderrama J.O. and Zavaleta J. , 2005**, Sublimation Pressure Calculated from High-Pressure Gas-Solid Equilibrium Data Using Genetic Algorithms, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4824-4833.
- Valderrama J.O., Robles P. A. and de la Fuente J. C., 2006**, Determining the Sublimation Pressure of Capsaicin Using High-Pressure Solubility Data of Capsaicin + CO<sub>2</sub> Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 1783-1787.
- Valtz A., Coquelet C. and Richon D., 2007**, Vapor–liquid equilibrium data for the hexafluoroethane + carbon dioxide system at temperatures from 253 to 297K and pressures up to 6.5MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 258, 179–185.
- Valderrama J.O., Reategui A. and Rojas R.E., 2009**, Density of Ionic Liquids Using Group Contribution and Artificial Neural Networks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 3254–3259.
- Vatanara A, Najafabadi A. R., Khajeh M. and Yamini. Y., 2005**, Solubility of some inhaled glucocorticoids in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 33, 21–25.
- Vázquez da Silva M., Barbosa. D., Ferreira P. O. and Mendonça J., 2000**, 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 Equilibria*, 175 ,19–33.
- Veulenturf L.P.J., 1995**, Analysis and Applications of Artificial Neural Networks, Prentice-Hall.
- Vitu S., Jaubert J.N., Pauly J., Daridon J.L. and Barth D., 2008**, Phase equilibria measurements of CO<sub>2</sub> + methyl cyclopentane and CO<sub>2</sub> + isopropyl cyclohexane binary mixtures at elevated pressures, *J. of Supercritical Fluids*, 44, 155–163.
- Wagner Z., 1995a**, Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl propanoate system at pressures from 2 to 9 MPa and temperatures from 303 to 323 K, *Fluid Phase Equilibria*, 112, 125-129.
- Wagner Z., 1995b**, Vapour-liquid equilibrium at high pressure in the system containing carbon dioxide and propyl acetate, *Fluid Phase Equilibria*, 110 175–182.
- Wei Y.S. and Sadus R.J., 2000**, Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria, *AIChE J.*, 46, 169-196.
- Weinstein R.D., Muske K.R., Moriarty J. and Schmidt E.K., 2004**, The Solubility of Benzocaine, Lidocaine, and Procaine in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 547-552.
- Weng W.-L., Chen J.-T., Chang J.-S., Yang C.-H., 2006**, Vapor–liquid equilibria for nitrogen with 2-propanol, 2-butanol, or 2-pentanol binary systems, *Fluid Phase Equilibria*, 239, 200–205.
- Wilson G.M., 1964**, Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127-130.
- Winnick, J., 1997**, Chemical Engineering Thermodynamics, Chapters 11–14, Wiley, 1997.

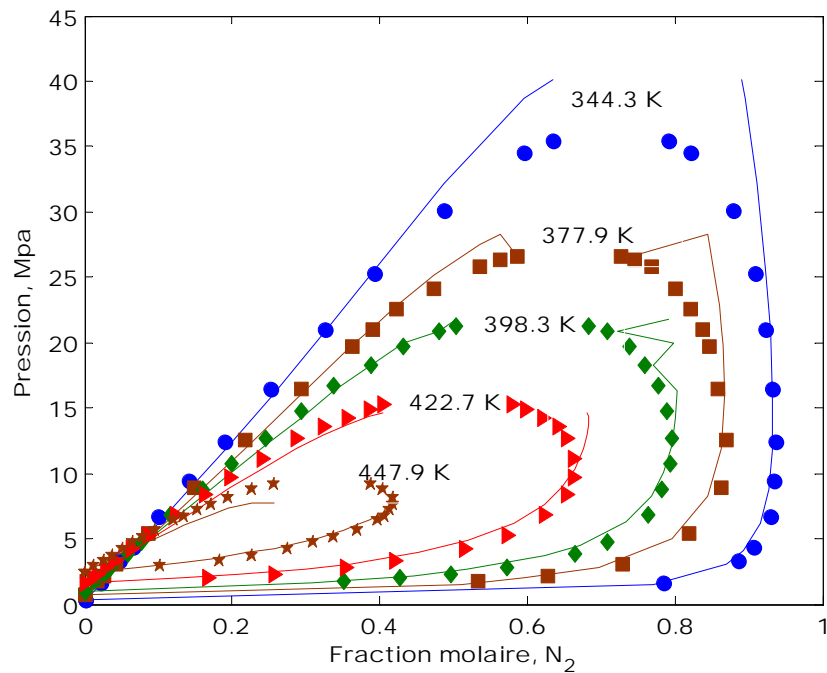
- Wong S.S.H. and Sandler S.I., 1992**, Theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE J.*, 38, 671-680.
- Wu F-W., Sadus R.J., 2005**, Hard Sphere Compressibility Factors for Equation of State Development, *AIChE Journal*, 51, 309-313.
- Wubbolts F.E., Bruinsma O.S.L., van Rosmalen G.M., 2004**, Measurement and modelling of the solubility of solids in mixtures of common solvents and compressed gases, *J. of Supercritical Fluids*, 32, 79–87.
- Yamamoto H. and Tochigi K., 2007**, Prediction of vapor–liquid equilibria using reconstruction—learning neural network method, *Fluid Phase Equilibria*, 257, 169–172.
- Yamini Y., Hassan J. and Haghgo S., 2001**, Solubilities of Some Nitrogen-Containing Drugs in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 46, 451-455.
- Yamini Y., Arab J., Asghari-khiavi M., 2003**, Solubilities of phenazopyridine, propranolol, and methimazole in supercritical carbon dioxide, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32, 181-187.
- Yang H. and Zhong C., 2005**, Modeling of the solubility of aromatic compounds in supercritical carbon dioxide–cosolvent systems using SAFT equation of state, *J. of Supercritical Fluids*, 33, 99–106.
- Youn H-S., Roh M-K., Weber A., Wilkinson G.T., Chun B-S., 2007**, Solubility of astaxanthin in supercritical carbon dioxide, *Korean J. Chem. Eng.*, 24, 831-834
- Yu Z., Singh B., Rirvi S.S.H., Zollweg J.A., 1994**, Solubilities of Fatty Acids, Fatty Acid Esters, Triglycerides, and Fats and Oils in Supercritical Carbon Dioxide. *J. of Supercritical Fluids*, 7, 51-59.
- Zhiyi L., Weili W., Xiaodong Z., Xuewu L., Dapeng H., Yuanjing X., 2004**, Vapor–liquid phase behavior of the binary systems containing supercritical carbon dioxide, *Chem. Eng. and Processing* 43, 541–545.
- Zhong C. and Yang H., 2002**, Representation of the Solubility of Solids in Supercritical Fluids Using the SAFT Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4899-4905.



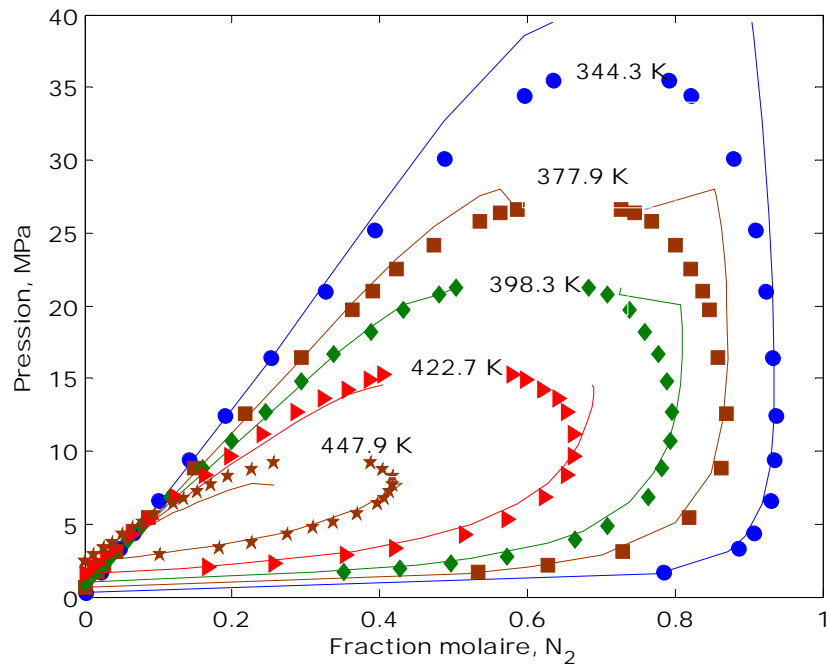
# **ANNEXES**



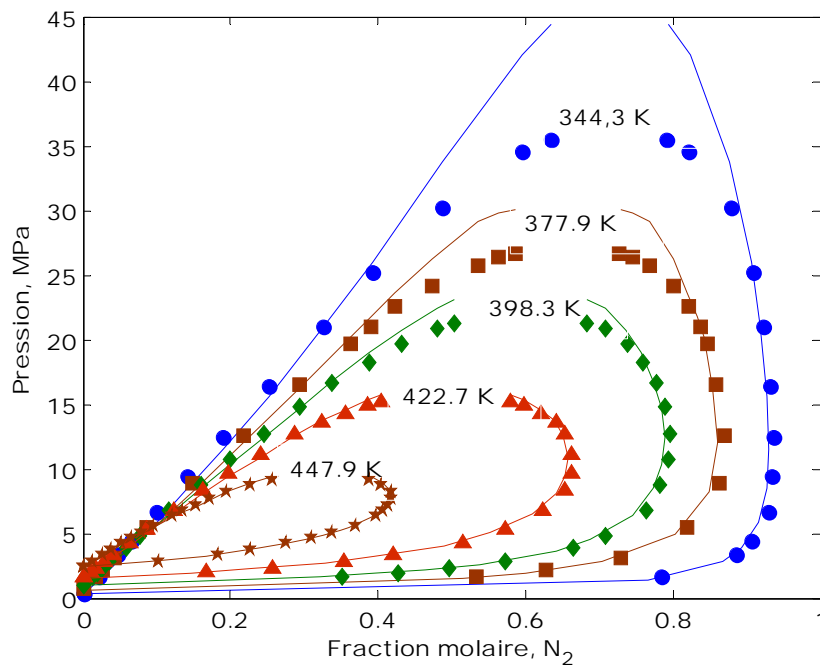
**Figure A1.1 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-pentane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2006), ligne continue: PR-vdW1,  $k_{ij}=0.0663$ ).



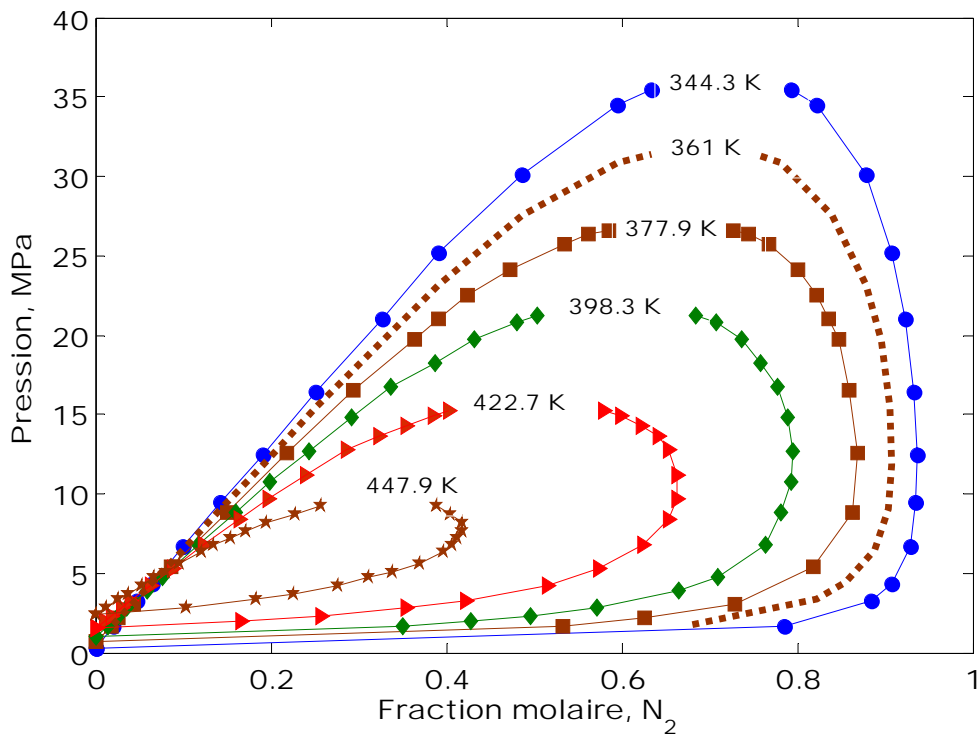
**Figure A1.2 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-pentane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2006), ligne continue: PR-vdW2,  $k_{ij}=0.1082$ ,  $l_{ij}=-0.0320$ ).



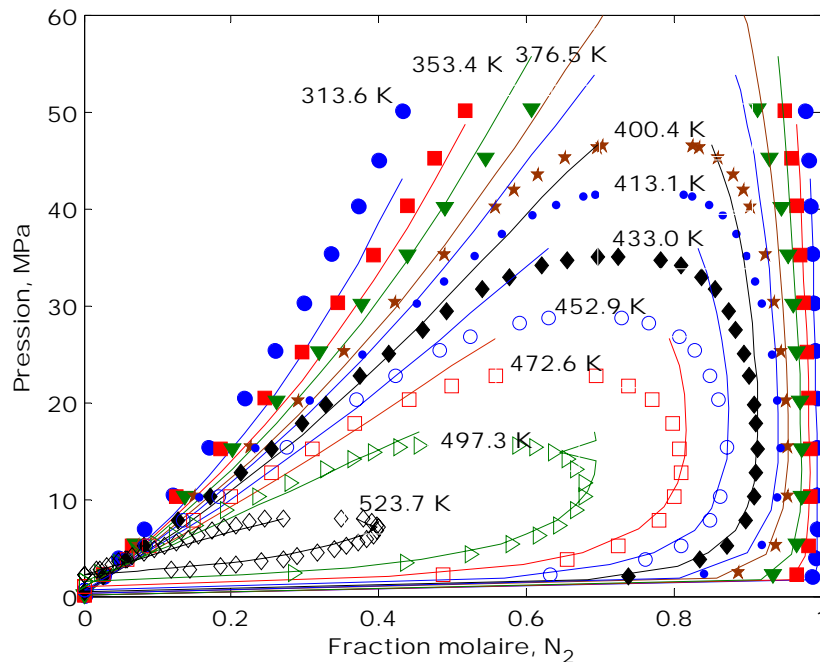
**Figure A1.3 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire N<sub>2</sub> (1)- n-pentane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2006), ligne continue: PR-AS,  $k_{ij}=0.1209$ ,  $l_{ij}=-0.0371$ ,  $\lambda_{ij}=-0.0105$ ).



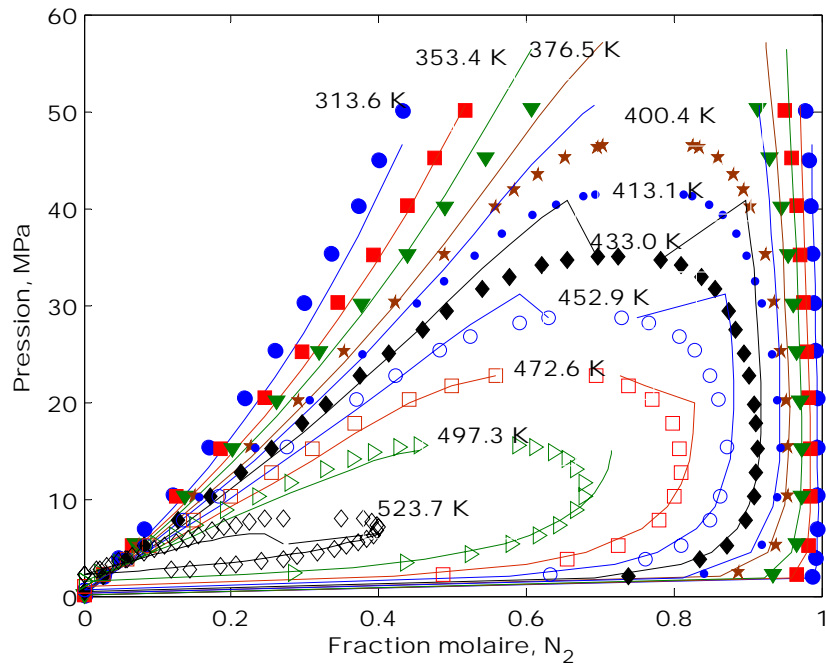
**Figure A1.4 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire N<sub>2</sub> (1)- n-pentane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2006), ligne continue: PC-SAFT,  $k_{ij}=0.0903$ ).



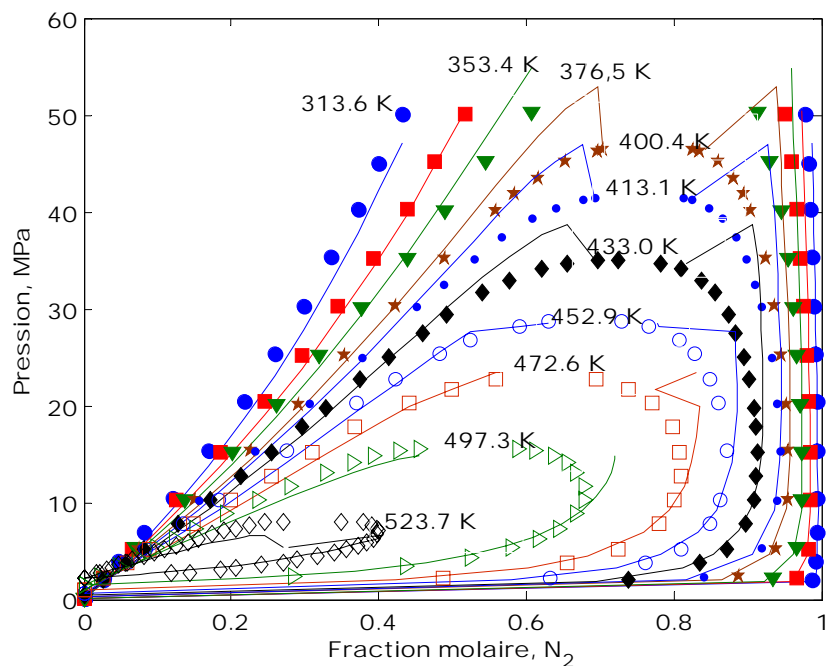
**Figure A1.5 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-pentane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Silva-Oliver et al. (2006), ligne continue: RNA, ligne discontinue: isotherme prédite par RNA).



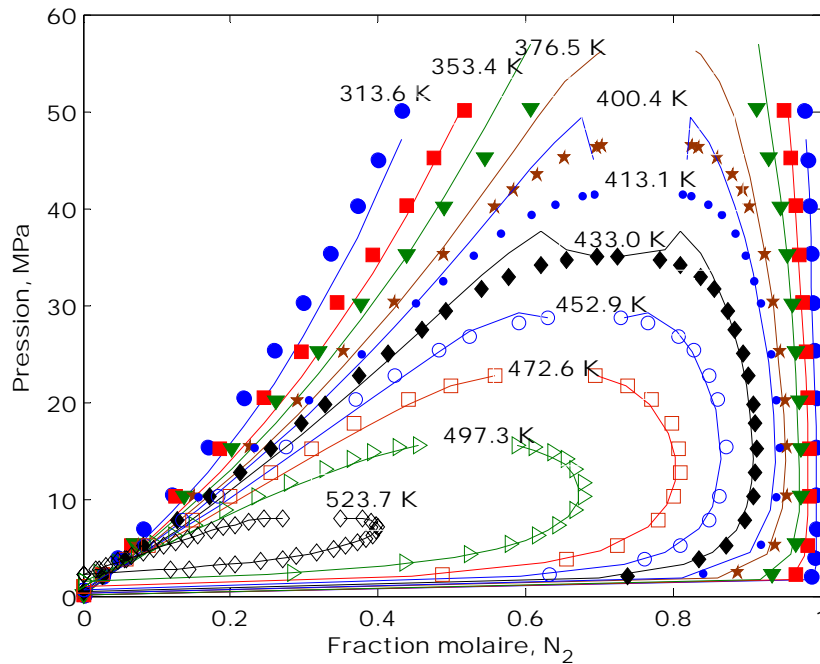
**Figure A1.6 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-heptane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Garcia-Sánchez et al. (2007), ligne continue: PR-vdW1,  $k_{ij}=0.0961$ ).



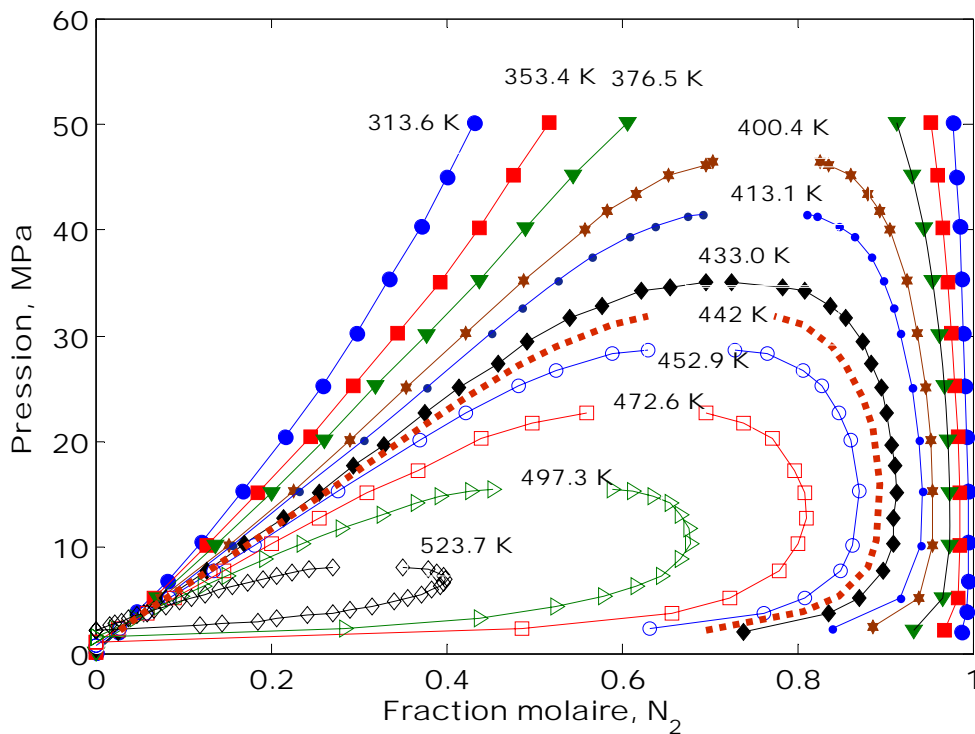
**Figure A1.7 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-heptane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Garcia-Sánchez et al. (2007), ligne continue: PR-vdW2  $k_{ij}=0.1341$ ,  $l_{ij}=-0.0282$ ).



**Figure A1.8 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-heptane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Garcia-Sánchez et al. (2007), ligne continue: PR-AS  $k_{ij}=0.1365$ ,  $l_{ij}=-0.0317$ ,  $\lambda_{ij}=-0.0152$ ).



**Figure A1.9 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-heptane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Garcia-Sánchez et al. (2007), ligne continue: PC-SAFT  $k_{ij}=0.1024$ ).



**Figure A1.10 :** Diagramme de phase P-x-y du binaire  $N_2$  (1)- n-heptane (2) à différentes températures. (Symbole: Expérience de Garcia-Sánchez et al. (2007), ligne continue: RNA, ligne discontinue: isotherme prédite par RNA).

**Tableau A2.1:** Matrices des poids synaptiques et vecteurs des biais du RNA optimisé du système de onze composés (AINS, AHIV, AC)-CO<sub>2</sub>SC.

Connexions Couche d'entrée -1 <sup>ère</sup> Couche Cachée					
Poids					Biais
$w'_{j1}$	$w'_{j2}$	$w'_{j3}$	$w'_{j4}$	$w'_{j5}$	$b_{h1j}$
0,0193	2,9871	0,1725	0,3070	-0,2046	5,9685
0,4158	-1,6065	-4,2322	-1,7072	3,1495	1,3392
1,6503	1,7737	-1,5836	1,7603	0,6316	-5,1050
-2,6364	2,6658	0,3717	-2,9992	-1,2148	4,4538
-0,1911	0,5990	3,8249	0,2096	5,1759	-1,6967
0,3078	0,3507	-1,1524	2,4914	-0,2892	-5,2741
1,0238	-0,8041	-1,4960	2,5722	1,0546	-3,7808
0,8680	1,6711	-3,3430	-5,1454	-0,3396	-1,2641
2,2950	0,9776	2,1357	2,3182	-2,8684	-0,0283
0,5646	-1,2023	2,7539	1,6924	-0,7258	2,1490
-0,4343	-1,2048	1,8401	-2,0020	0,7010	3,0423
1,6335	0,8766	-3,9140	3,6857	0,3868	-0,2363
-2,6549	-1,7699	1,7728	1,6838	-1,4702	0,2884
-1,6829	0,9039	2,1495	-0,2512	-1,6135	2,2361
-3,9756	0,5707	-1,1533	3,7443	-0,5152	-1,6452
1,3442	-0,3568	3,6035	3,1360	2,2986	-0,1187
-2,5176	1,9846	-1,9016	-0,8706	-0,0977	-5,1319
-1,9464	0,4647	-0,3622	5,1175	0,4090	-2,0842
-0,1418	-0,0534	-0,0491	4,8386	-0,3570	-4,3283
-1,7266	-2,4795	1,6012	3,7884	1,1407	-6,0855
1,1311	-1,2132	-0,9136	3,7799	-0,7270	3,8501
-0,9962	1,3913	4,3874	-5,1598	0,6672	-1,3952
-4,3349	0,1448	-0,1989	-2,7275	-0,3627	-3,3476
2,9734	-1,5402	-0,7623	0,0718	1,4945	4,1292

**Tableau A2.1:** (suite)

Connexions 1 <sup>ère</sup> Couche cachée – 2 <sup>ème</sup> Couche cachée									
Poids									
$w^{h1}_{j1}$	$w^{h1}_{j2}$	$w^{h1}_{j3}$	$w^{h1}_{j4}$	$w^{h1}_{j5}$	$w^{h1}_{j6}$	$w^{h1}_{j7}$	$w^{h1}_{j8}$	$w^{h1}_{j9}$	$w^{h1}_{j10}$
-1,0434	-2,1897	0,9931	-0,2199	0,1417	-2,3041	-0,5788	-3,5853	-0,8650	0,2747
-1,4288	0,9619	-1,8758	1,4078	-0,7934	-1,2193	-1,6054	1,6756	0,8215	1,3961
-1,7599	0,8165	1,7741	-2,2234	-2,4891	0,6572	-2,3828	-2,4801	1,8587	-0,6454
1,4065	0,7283	1,1719	-0,4877	-2,2800	-2,7257	0,3760	-0,9518	-1,3396	-0,5344
-1,1567	0,8173	1,3105	1,1266	1,2561	-0,8853	-1,4782	-2,5349	0,9262	-1,8401
0,8685	-4,2970	-1,4077	-0,0477	1,4555	0,1472	0,1545	1,1607	2,6610	1,9997
1,0194	0,5688	2,2833	0,3378	1,0833	-0,6000	1,5285	-1,5812	2,0662	3,5295
1,4880	1,8394	-0,2364	1,3314	-0,7501	0,6898	-2,1481	-1,2034	0,2273	-0,5562
1,1937	2,6460	0,2717	2,0770	0,1777	-1,3499	-1,7963	1,1399	0,6180	2,2735
-2,1726	-1,4240	1,8606	1,7167	-2,6851	-1,4052	-1,5947	0,3864	0,5049	1,7262
1,9986	1,8077	-1,2857	-1,2608	-1,5713	1,9043	-1,4523	0,8456	-0,8704	0,2050
-1,4468	-2,4912	2,0069	2,0640	2,0351	-0,6171	-1,6337	-2,9726	1,3555	2,1641
1,7952	1,6116	1,4603	0,4182	-1,3971	1,7521	-1,6168	-1,9876	-0,7642	-1,8055
1,3910	-0,9333	-1,4297	0,6304	-2,5064	0,5746	1,5140	2,8367	0,8065	-0,9592

Tableau A2.1: (suite)

Connexions									
1 <sup>ère</sup> Couche cachée – 2 <sup>ème</sup> Couche cachée (suite)									
Poids									
$W_{j11}^{h1}$	$W_{j12}^{h1}$	$W_{j13}^{h1}$	$W_{j14}^{h1}$	$W_{j15}^{h1}$	$W_{j16}^{h1}$	$W_{j17}^{h1}$	$W_{j18}^{h1}$	$W_{j19}^{h1}$	$W_{j20}^{h1}$
1,0524	-1,2073	1,6548	-0,4897	0,6953	1,6110	1,6228	0,0006	1,7839	0,2083
-1,5623	-0,3787	-1,6968	-0,1875	-1,8608	0,7876	-1,2081	0,4962	-0,8716	-0,9764
-2,4998	0,4281	1,3485	-0,2933	1,2914	-2,8891	1,6669	-1,4100	0,0546	1,6154
-0,8119	-0,2615	1,2390	2,2191	-1,9704	0,1383	2,9367	0,7084	-0,6834	-2,6597
-0,4338	1,7780	1,2421	-2,2825	2,2292	1,8185	0,9980	-0,7161	-1,7323	1,5183
-2,0997	0,1901	2,3733	-1,4394	1,7060	1,7819	-1,2161	-0,7733	1,0638	0,1376
1,9505	-2,6931	0,0683	4,3457	2,4374	1,8089	-0,5681	-1,9791	0,9507	-1,4377
-0,3479	-0,2168	-1,1867	-0,7434	-0,5446	1,9832	1,1536	1,6229	-0,3958	-1,9735
0,7234	2,4707	0,2271	2,3519	0,0856	1,7695	0,6086	2,6831	1,2330	-2,1458
1,8245	0,4865	-0,3087	-0,7113	-0,7656	-0,1454	-0,1444	-1,0141	-2,3886	-0,5084
-0,1758	-1,6428	-1,0217	-1,2202	-0,5663	0,5707	1,0980	0,3270	-0,4474	0,7408
0,3320	0,3164	0,6649	2,2539	1,0510	2,2825	1,2172	2,0859	-1,1752	2,0558
0,6965	-1,2647	-0,5027	1,3497	0,4958	-1,1483	-0,5491	2,0878	1,0875	-1,0566
0,1849	-0,1360	1,3117	2,0408	-0,1200	-1,4838	-1,1849	2,2560	1,3679	-1,5656

Tableau A2.1: (suite)

Connexions				
1 <sup>ère</sup> Couche cachée – 2 <sup>ème</sup> Couche cachée (suite)				
Poids				Biais
$W_{j21}^{h1}$	$W_{j22}^{h1}$	$W_{j23}^{h1}$	$W_{j24}^{h1}$	$b_{h2j}$
1,1127	-3,6672	-0,1141	-0,2560	4,5273
0,6410	1,0353	-1,1087	1,9573	6,0387
-1,2615	0,6199	0,9081	-0,4227	3,7645
-0,9949	1,1249	2,6589	1,7589	0,9286
0,6510	0,4799	-1,5945	1,2337	-2,3673
-0,4110	0,1543	-0,1340	0,9042	-3,6988
0,5351	2,9004	-3,1704	-1,8569	-5,3014
3,0091	-1,4433	-2,3882	-0,0672	7,7436
2,3353	1,5297	1,1869	0,4310	-2,0112
-1,8654	1,6772	0,2063	-0,2806	-0,7754
-1,1276	-2,1340	-1,6248	2,2196	5,5689
-0,6209	0,3789	-0,6000	-1,0944	-5,6126
0,0719	1,0972	0,7722	1,5277	1,2028
-1,7454	-0,4001	-0,5776	2,1135	3,0833



Tableau A2.1: (suite)

Connexions 2 <sup>ème</sup> Couche Cachée – 3 <sup>ème</sup> Couche Cachée									
Poids									
$w_{j1}^{h2}$	$w_{j2}^{h2}$	$w_{j3}^{h2}$	$w_{j4}^{h2}$	$w_{j5}^{h2}$	$w_{j6}^{h2}$	$w_{j7}^{h2}$	$w_{j8}^{h2}$	$w_{j9}^{h2}$	$w_{j10}^{h2}$
-3,7043	-1,0231	4,5321	-0,7903	1,4052	0,1113	2,1207	0,1552	-2,4000	1,0687
-3,1627	2,3859	0,1392	-0,1937	-3,2453	0,0840	-2,7247	0,0134	1,9606	1,2691
-1,5249	-0,9614	0,9178	0,3222	-1,3733	3,1222	-3,0084	1,6982	-0,9315	-2,0287
-1,7171	1,7962	-2,7837	1,2830	-1,3788	2,9746	-1,3493	-0,3757	-1,1442	2,9788
2,6146	-0,1862	-0,5213	2,1813	1,1401	3,2165	0,8321	3,7816	2,3318	0,0064
1,2760	-1,4753	-2,1530	-1,5849	-3,6724	-0,7226	3,8787	-2,2547	2,0834	-0,2127
-0,9173	1,6087	-2,9470	-0,0536	2,3348	-1,8254	1,9443	1,2865	-1,3288	-2,9215
1,2354	-1,5617	2,8595	-0,4090	-0,0745	0,4873	-2,3001	0,0060	-2,1539	2,9170
1,3357	0,4672	-1,4775	-0,4319	-0,7718	1,6563	-2,0750	0,2638	-1,4779	-2,7480

Tableau A2.1: (suite)

Connexions 2 <sup>ème</sup> Couche Cachée – 3 <sup>ème</sup> Couche Cachée (suite)					Connexions 3 <sup>ème</sup> Couche Cachée – Couche Sortie	
Poids				Biais	Poids	Biais
$w_{j11}^{h2}$	$w_{j12}^{h2}$	$w_{j13}^{h2}$	$w_{j14}^{h2}$	$b_{h3,j}$	$w_{1j}^{h3}$	$b_{ok}$
2,4149	-0,8199	-1,6552	1,3868	1,8926	-2,9545	0,4487
-1,0459	-3,0525	0,1575	2,6511	1,6043	1,8514	
2,8944	0,6371	2,7044	-2,0032	1,6993	2,7291	
-0,2280	1,9917	-1,8466	2,1930	0,2996	-1,5412	
-1,9446	1,2585	-1,1509	-0,1142	-2,6352	-0,7606	
-1,2425	-1,5939	0,8179	0,6943	0,4397	-3,5070	
-2,2268	-2,2458	-0,6324	-2,3593	1,4449	3,0950	
2,1171	-2,8423	2,0246	0,7159	2,2864	-1,2312	
0,2828	4,3093	3,3466	0,4199	3,5635	2,0468	

**Tableau A3.1:** Matrices des poids synaptiques et vecteurs des biais du RNA optimisé du système de cinq statines-CO<sub>2</sub>SC.

Connexions					
Entrée-1 <sup>ère</sup> Couche Cachée					
Poids					Biais
$w_{j1}^I$	$w_{j2}^I$	$w_{j3}^I$	$w_{j4}^I$	$w_{j5}^I$	$b_{h1j}$
2,4735	-3,4430	0,4669	0,0589	0,1478	0,0742
2,8092	2,8035	0,5222	0,4523	-0,5886	0,0903
-1,6401	-2,3692	-0,0720	-0,9890	-2,5452	-0,6101
-0,3816	0,1912	3,4576	-1,0124	2,9407	-2,0745
1,3667	3,2564	1,1216	0,0131	-0,1832	0,4730
1,6250	-0,6543	3,4822	0,2817	0,4142	-0,0561
-3,2788	4,2324	-0,3249	-0,0646	0,4344	0,1137
0,0630	-3,3688	1,0813	-0,6583	1,1488	0,0389
-0,3446	1,0572	-0,3666	-1,1673	-2,5174	-0,1230
-1,9275	2,7933	1,3424	-0,5735	1,8429	-0,3074
-1,6699	3,8147	-0,1893	0,0981	0,3281	2,9814
-2,9959	3,1286	0,4400	0,2081	0,1097	-0,0587
-2,5901	-0,7601	-1,3615	-1,4717	1,4478	0,0544
-1,3860	0,0791	1,4752	0,0626	-1,8817	-0,5528
-3,0769	-1,4705	1,4937	0,7241	-3,2159	2,0494

**Tableau A3.1:** (suite)

Connexions									
1 <sup>ère</sup> Couche Cachée – 2 <sup>ème</sup> Couche Cachée									
Poids									
$w_{j1}^{h1}$	$w_{j2}^{h1}$	$w_{j3}^{h1}$	$w_{j4}^{h1}$	$w_{j5}^{h1}$	$w_{j6}^{h1}$	$w_{j7}^{h1}$	$w_{j8}^{h1}$	$w_{j9}^{h1}$	$w_{j10}^{h1}$
0,2325	-0,8089	-0,5427	-0,7633	1,2185	0,4805	-0,0811	1,2730	-0,1373	-0,3831
0,0288	0,7501	-0,9280	1,7948	0,7051	-0,2416	-0,6706	0,5006	0,4229	-0,6264
0,8283	-0,8728	0,0224	-0,1136	-1,1519	1,0235	-0,4824	1,1288	-0,5093	0,3771
0,1831	-1,0070	1,2333	1,9099	-0,0684	1,9297	-0,9120	1,8751	0,0237	1,0322
-0,5491	-0,4541	0,8348	0,2413	0,2745	-0,0544	-0,1302	-0,2895	1,3868	-1,6788
0,6550	0,7048	0,7515	1,8881	-0,1391	0,3889	-0,0987	-1,4542	-0,9578	0,4887
-0,5541	1,1988	-0,2943	0,3934	-1,0866	0,0379	0,3582	-0,9839	1,2758	0,1051
0,7206	0,5166	-1,4214	3,1493	0,0866	0,8422	-0,1487	-1,6556	2,1915	-0,2876
0,4936	-0,4241	0,9119	1,5449	1,0493	-0,0198	-0,8951	-0,3724	-1,4092	-0,1054
-1,0462	-0,2450	-0,5787	0,5838	-0,9855	0,3322	0,5505	0,2010	-1,3768	-0,6099
-1,0254	-0,6127	1,6420	-1,1068	0,9918	0,7089	-1,4549	1,3424	-1,0412	0,4100
-0,5796	-0,7234	1,5321	0,0702	2,1962	-0,5834	-0,2938	0,6003	-0,8021	1,1986
-0,2472	-0,1134	0,6595	-0,3771	-0,6620	0,4117	-0,5340	0,4386	-0,6770	0,0597

Tableau A3.1: (suite)

Connexions 1 <sup>ère</sup> Couche Cachée – 2 <sup>ème</sup> Couche Cachée (suite)					Connexions 2 <sup>ème</sup> Couche Cachée – Couche Sortie			
Poids					Biais	Poids		Biais
$w_{j11}^{h1}$	$w_{j12}^{h1}$	$w_{j13}^{h1}$	$w_{j14}^{h1}$	$w_{j15}^{h1}$	$b_{h2j}$	$w_{1j}^{h2}$	$w_{2j}^{h2}$	$b_{ok}$
0,5797	0,2474	0,7823	0,1522	0,0833	-0,8336	1,2131	1,8392	0,1327
-0,9120	-0,4682	-0,2336	0,4248	1,5347	-0,7107	-1,5402	-0,1477	
-0,0674	0,5611	1,1022	1,4138	0,8922	0,2303	-0,3049	1,4048	
-0,5224	0,4836	1,1698	-0,2709	1,9441	0,5737	-1,0428	-3,8292	
0,8757	-0,3823	-0,5190	0,2245	1,1812	0,2427	-0,4266	1,0628	
0,1623	1,0161	-0,6178	-0,7564	0,1075	-0,2923	2,1977	0,8952	
1,2976	-0,0460	-0,3634	-0,6659	-1,3944	-1,0477	-2,2147	1,5757	
3,6810	0,2522	0,5600	0,6342	0,7467	-0,1365	4,1920	-0,4820	
-2,1457	-1,0158	0,9355	1,8241	0,8030	1,1429	-2,3312	-0,5701	
1,3088	1,0903	-0,7739	0,8057	-0,6157	-0,0111	-2,5657	-0,6245	
-0,6738	-0,7644	0,6645	-0,7120	0,7000	-1,3102	0,8487	-1,5499	
-0,3437	-0,4710	0,4749	-1,1079	0,0902	-0,4730	-1,8350	0,3616	
-1,1245	-0,5539	0,1418	-0,2478	0,2784	0,8891	-0,2863	2,0306	

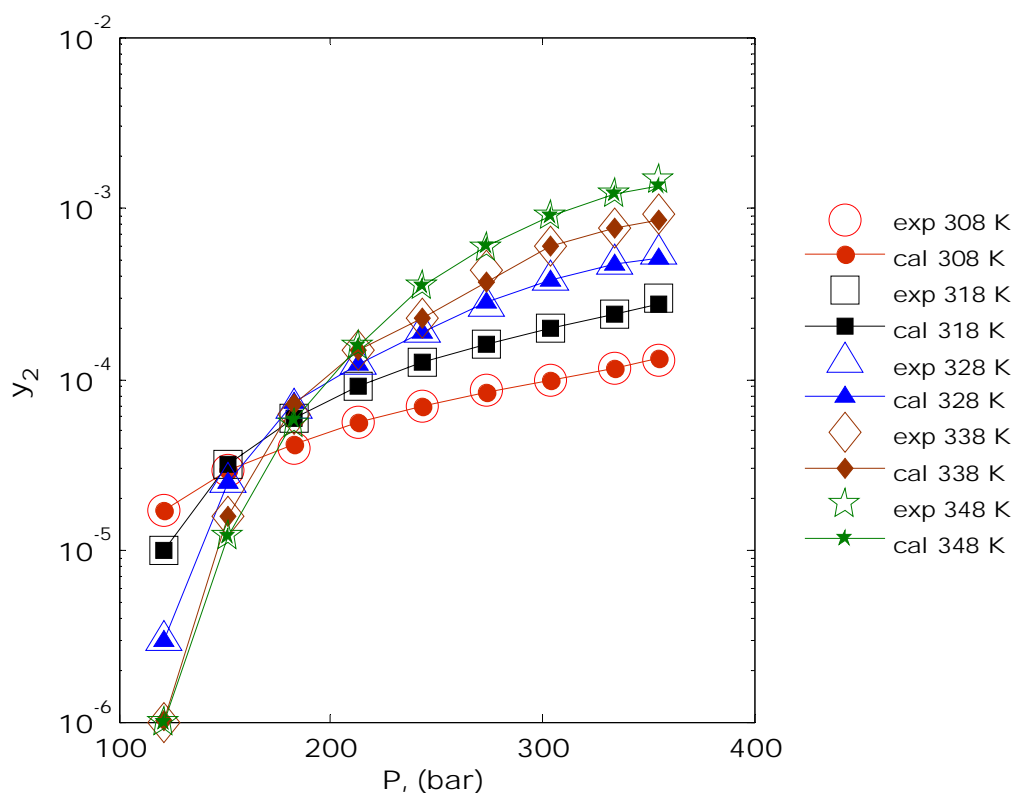
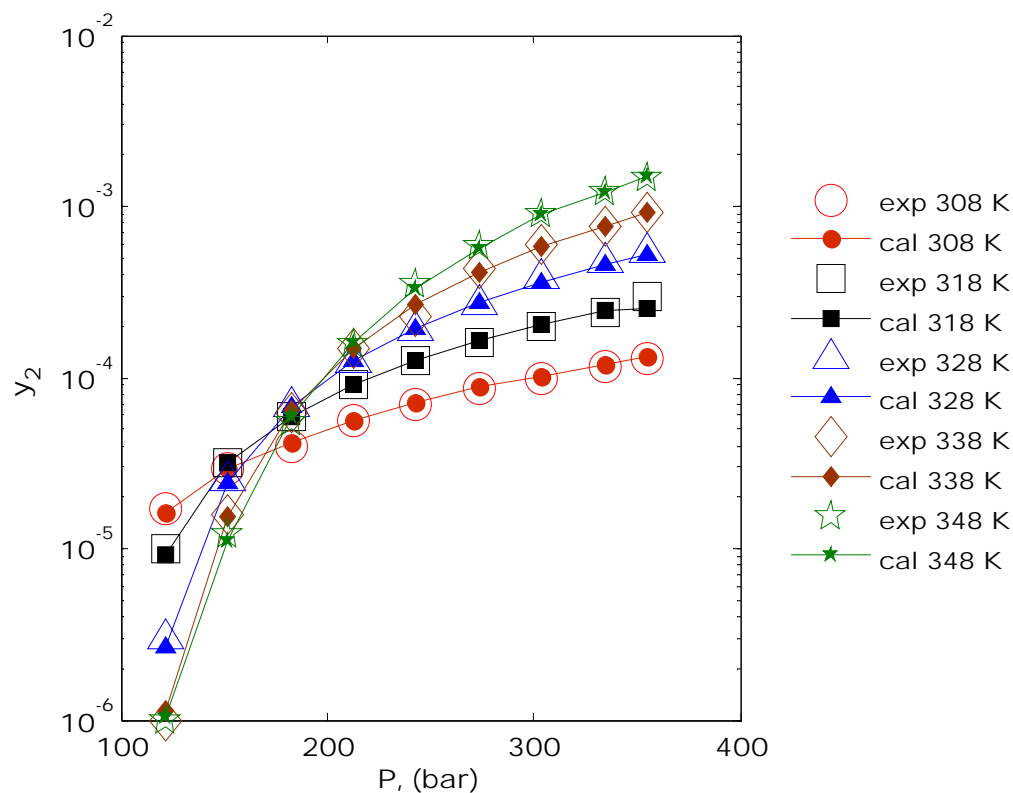
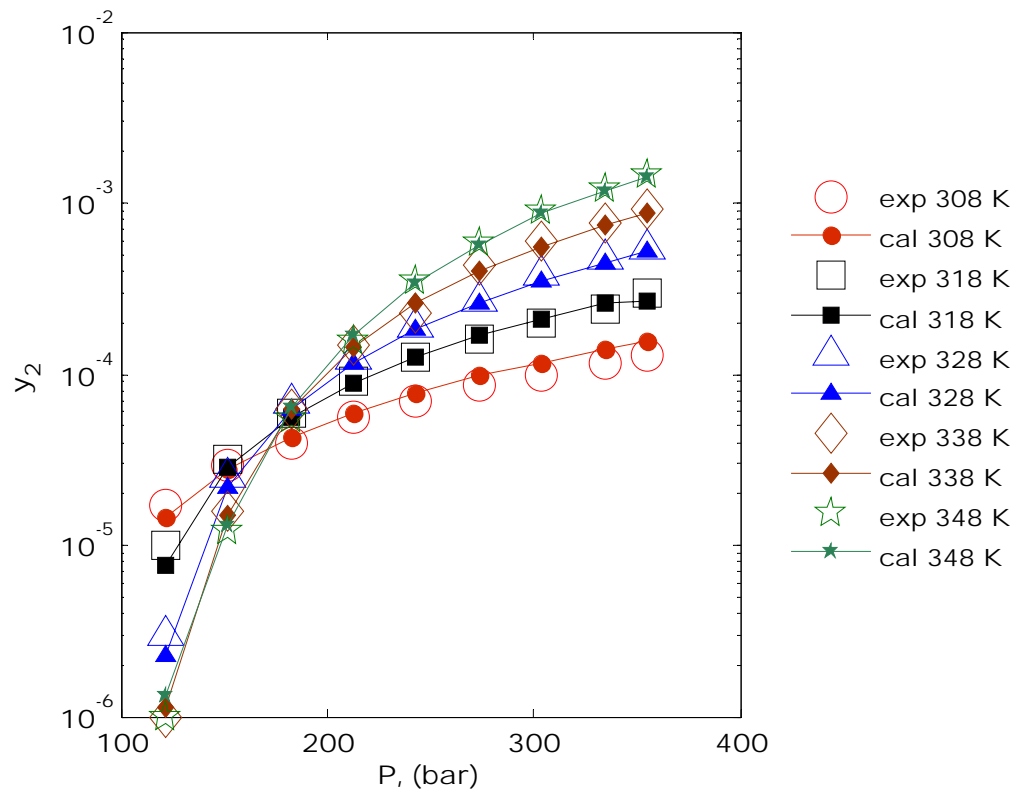


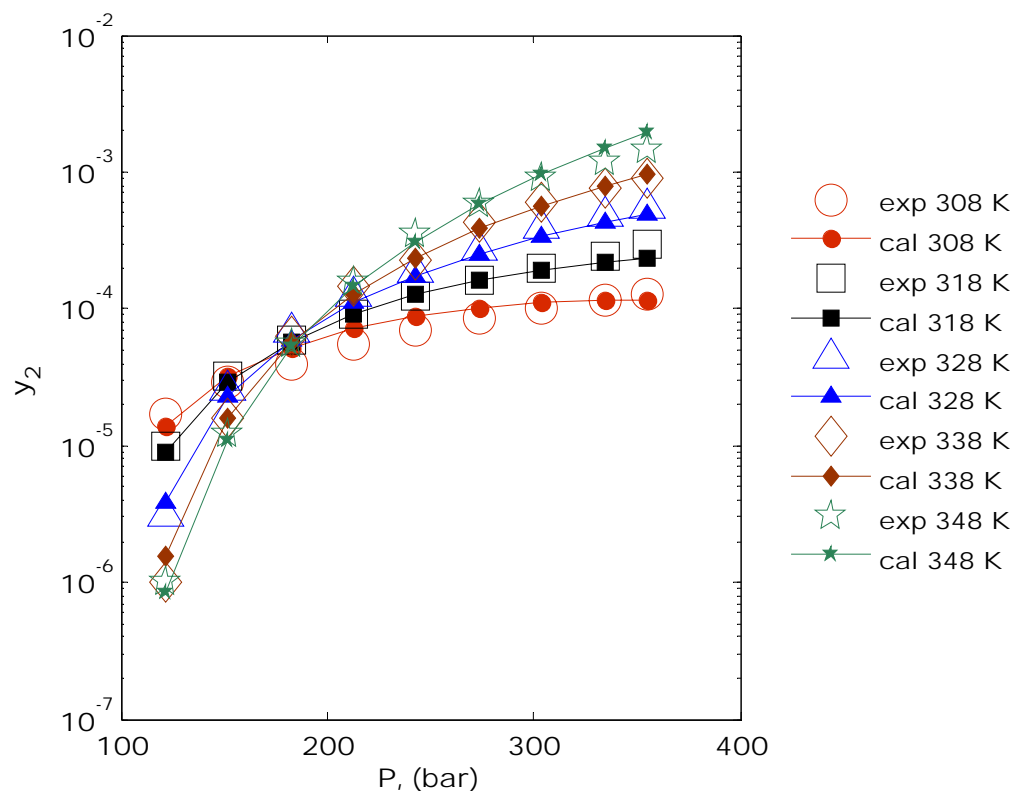
Figure A3.1 : Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle neuronal.



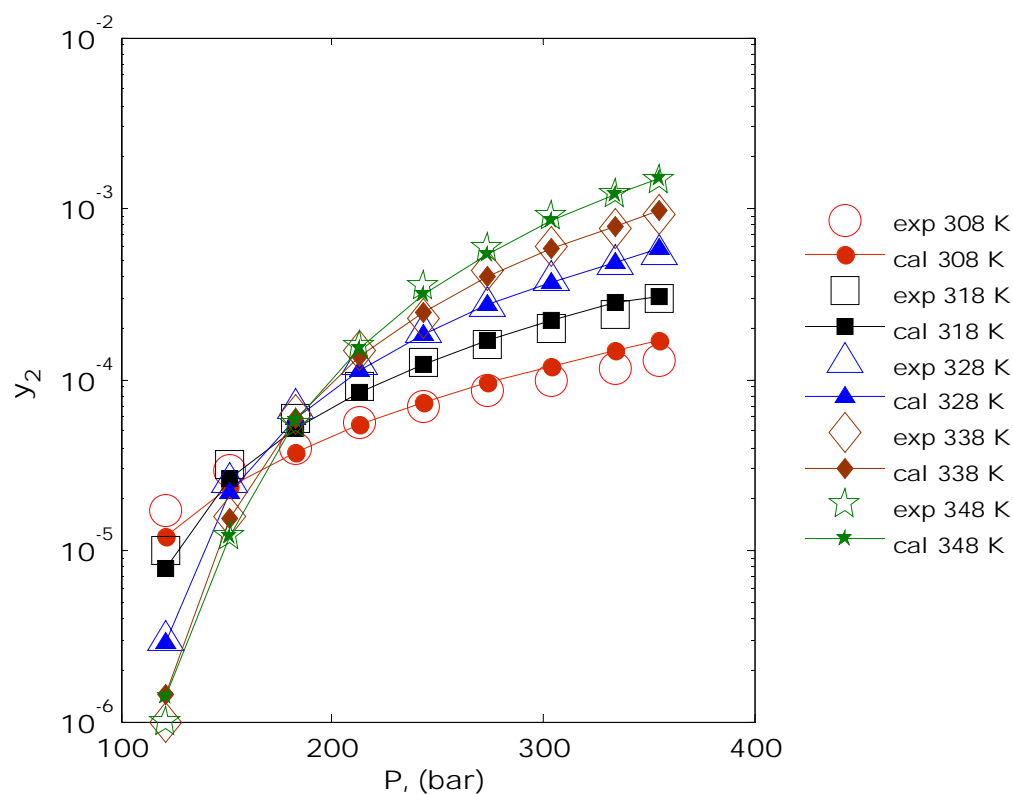
**Figure A3.2 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de BR.



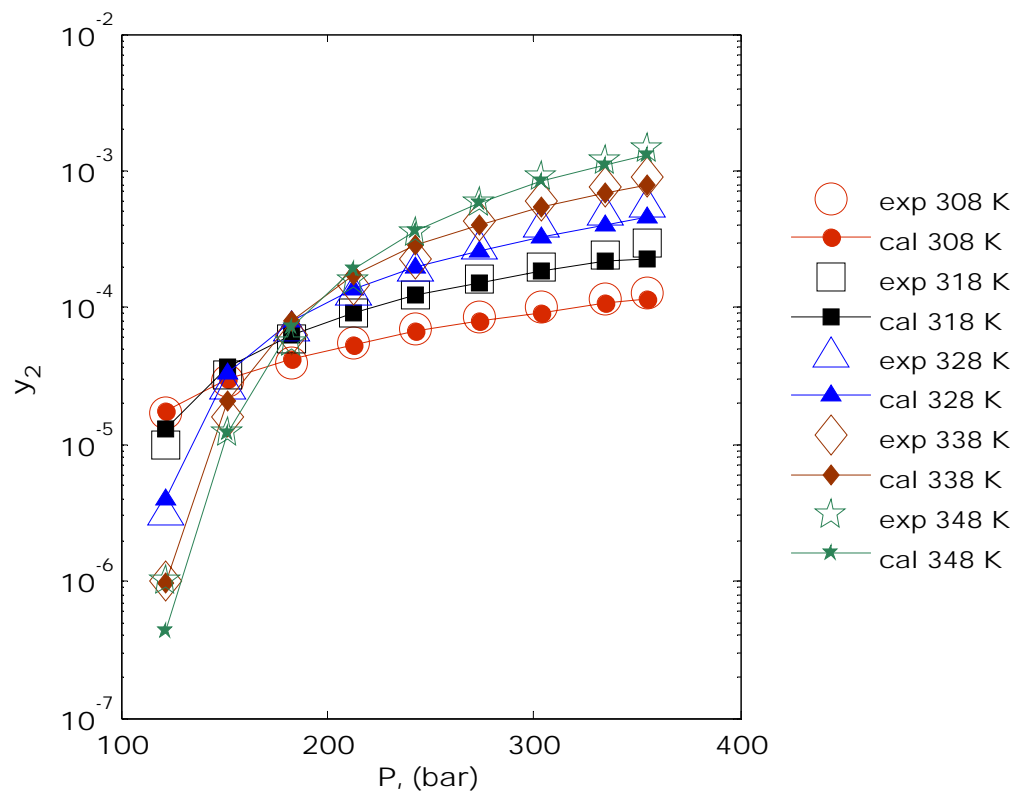
**Figure A3.3 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de MT.



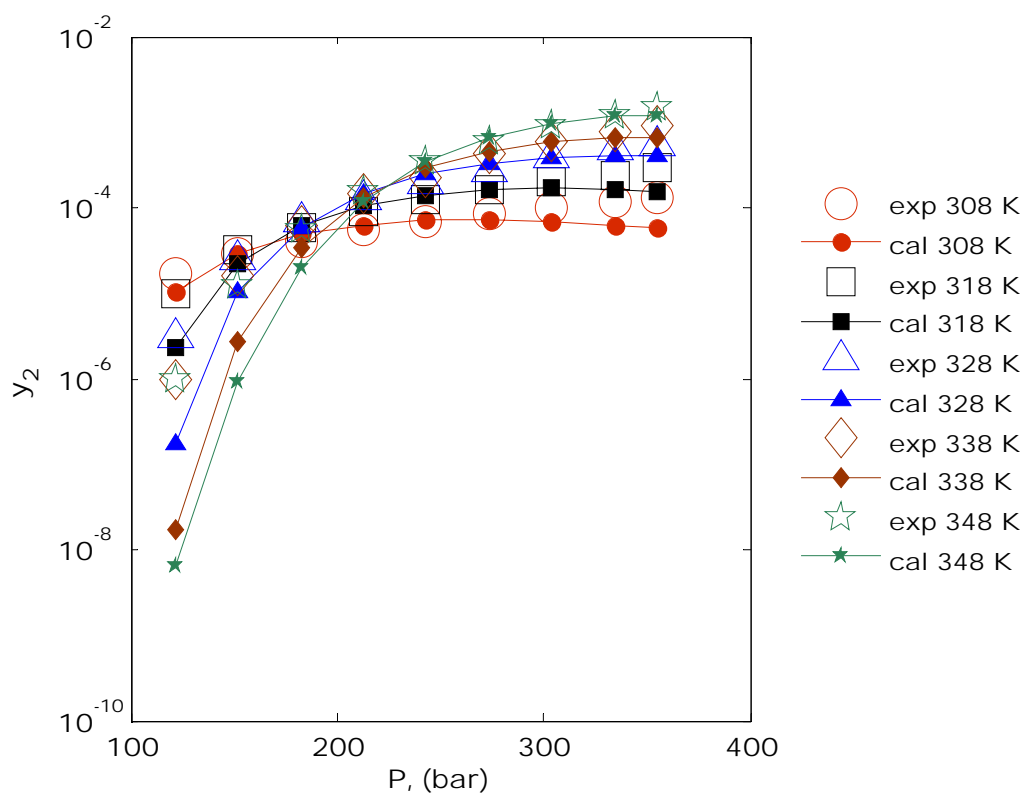
**Figure A3.4 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de JB.



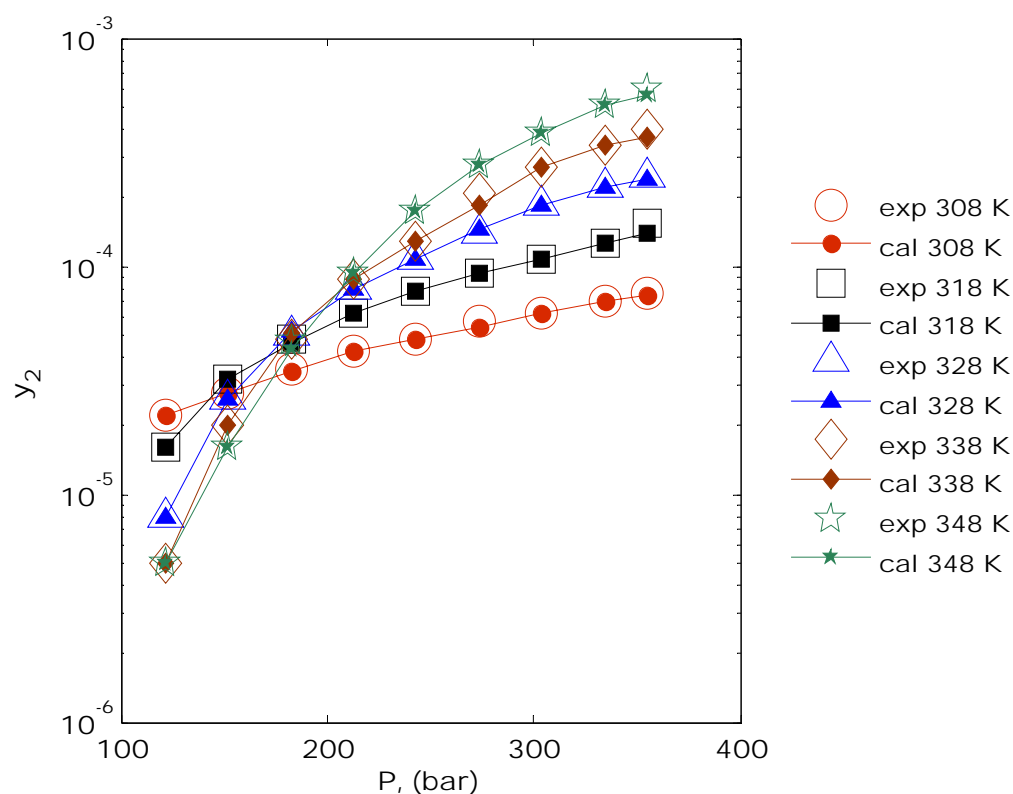
**Figure A3.5 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle KJ.



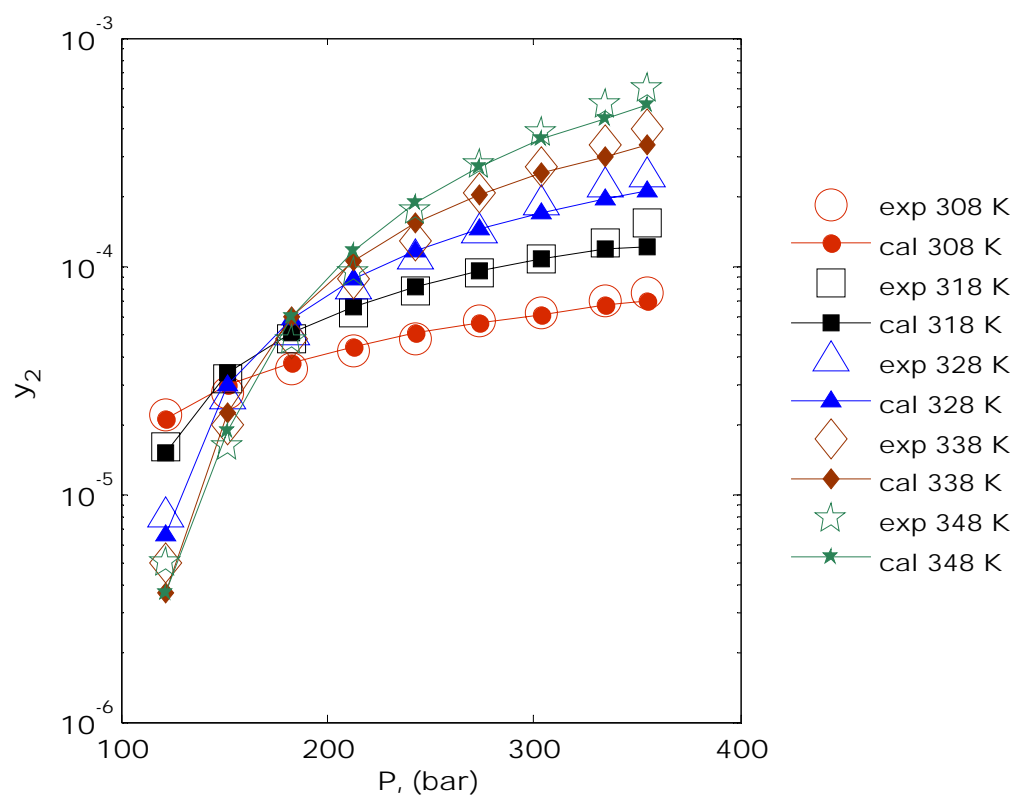
**Figure A3.6 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle CH.



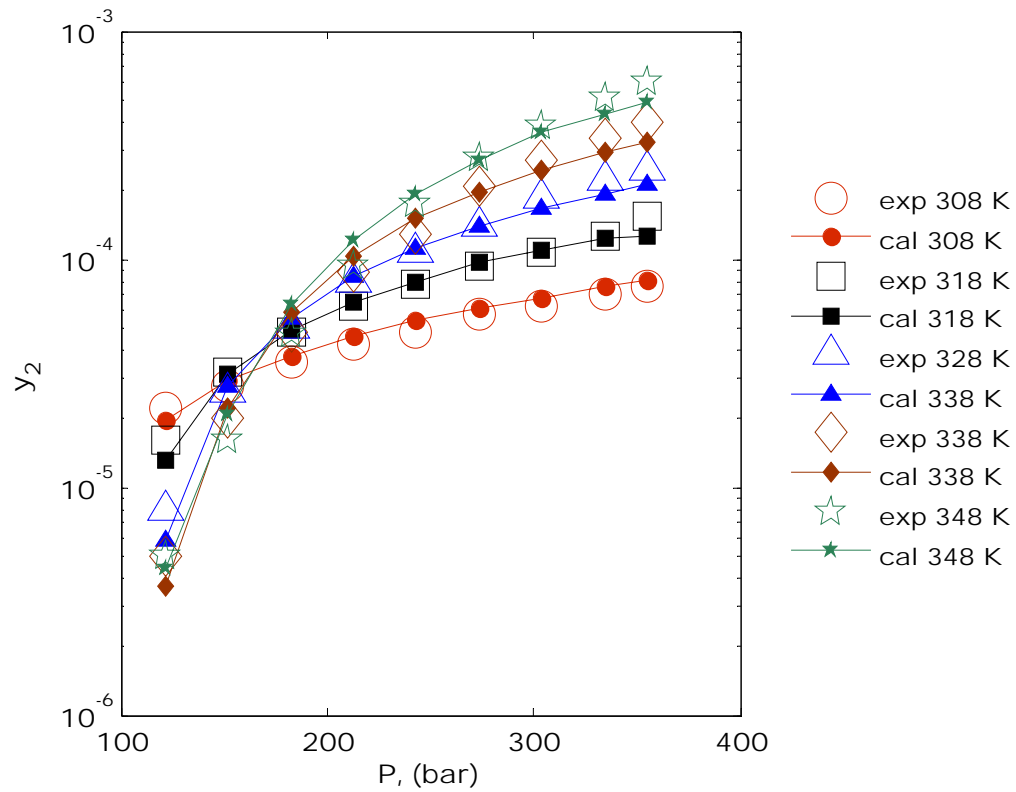
**Figure A3.7 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Atorvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de PR-vdW1.



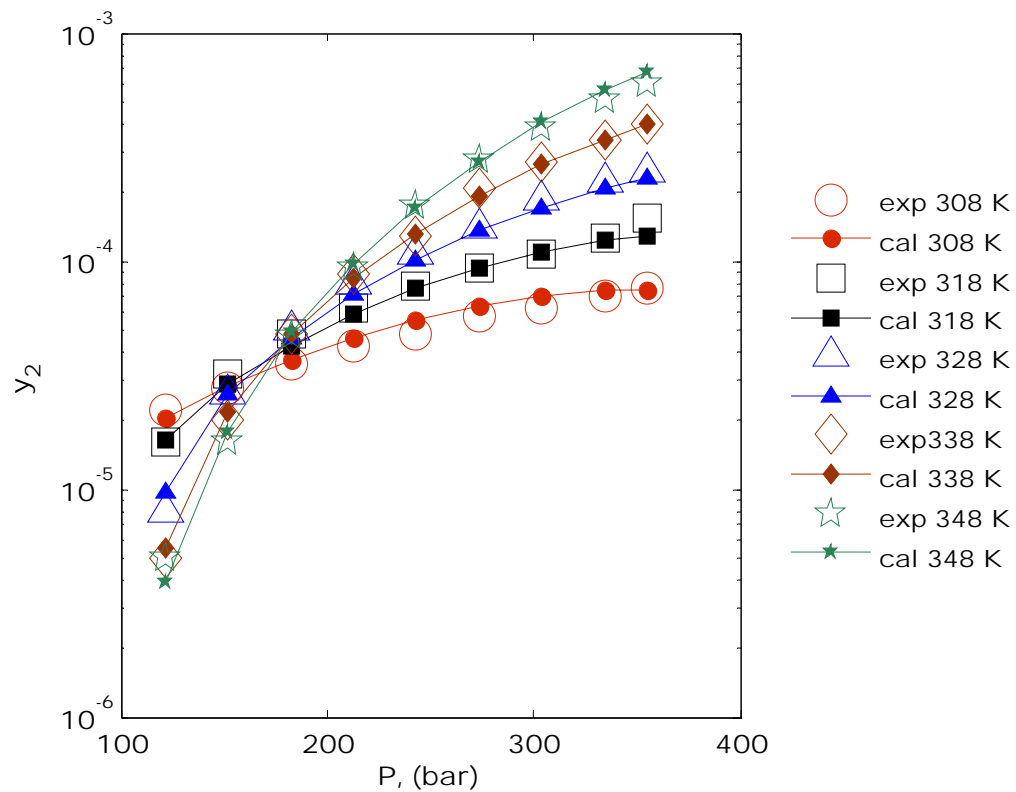
**Figure A3.8 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle neuronal.



**Figure A3.9 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de BR.

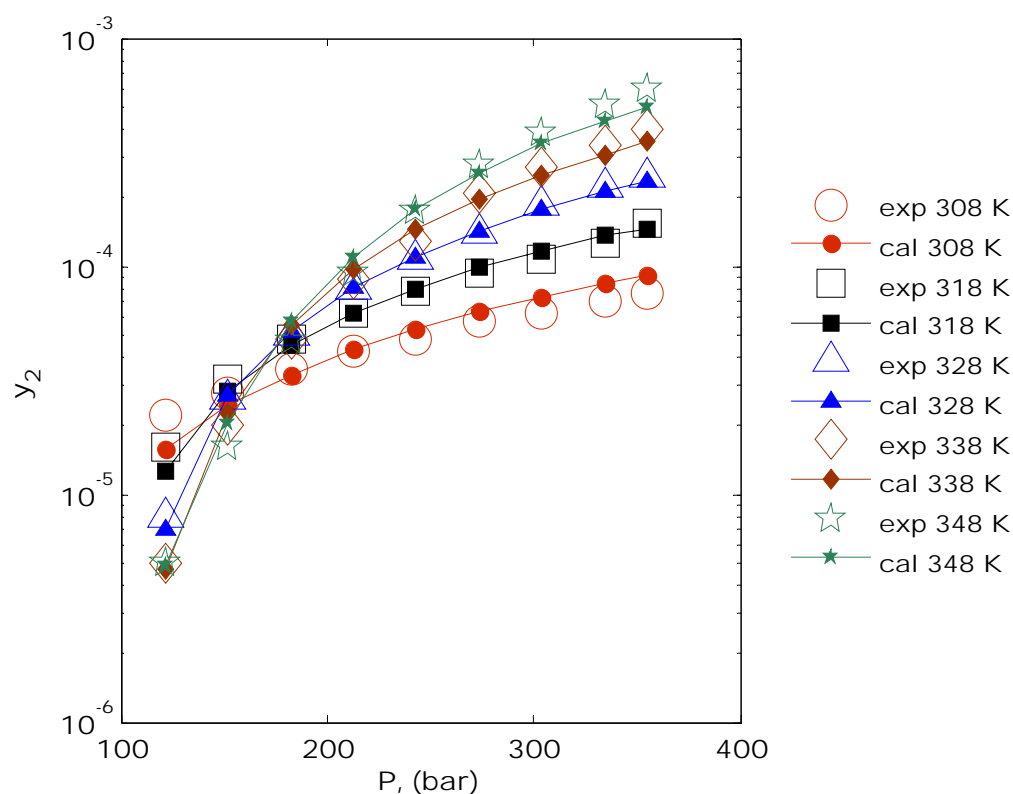


**Figure A3.10 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de MT.

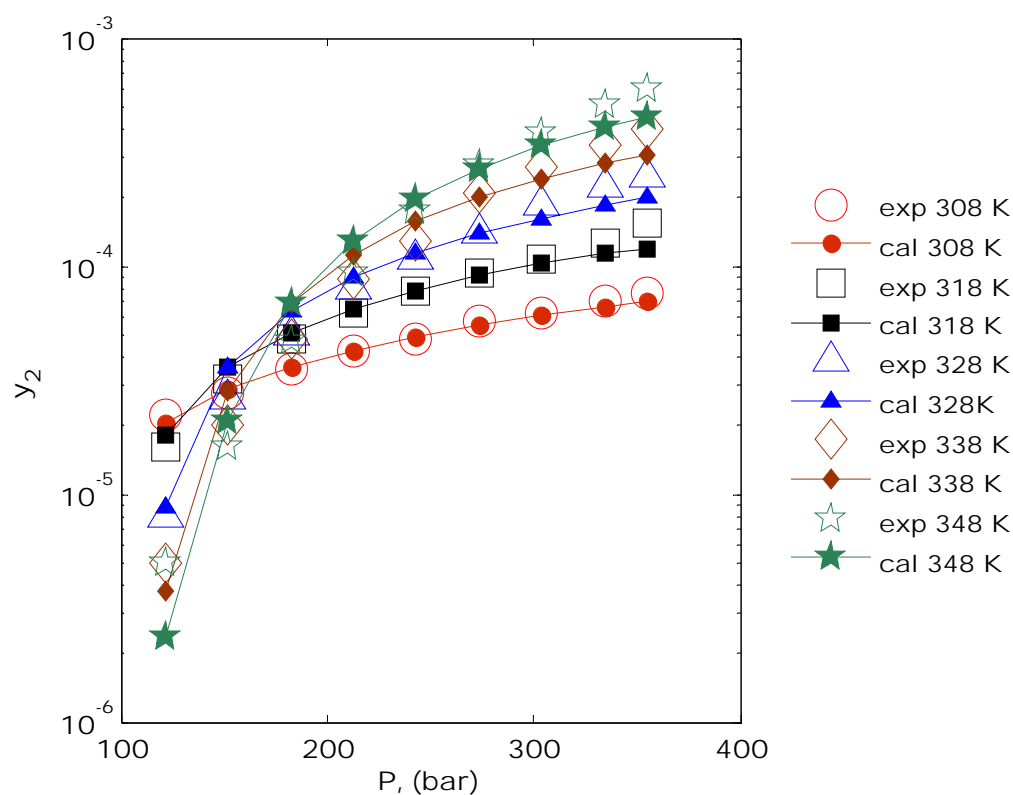


**Figure A3.11 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de JB.

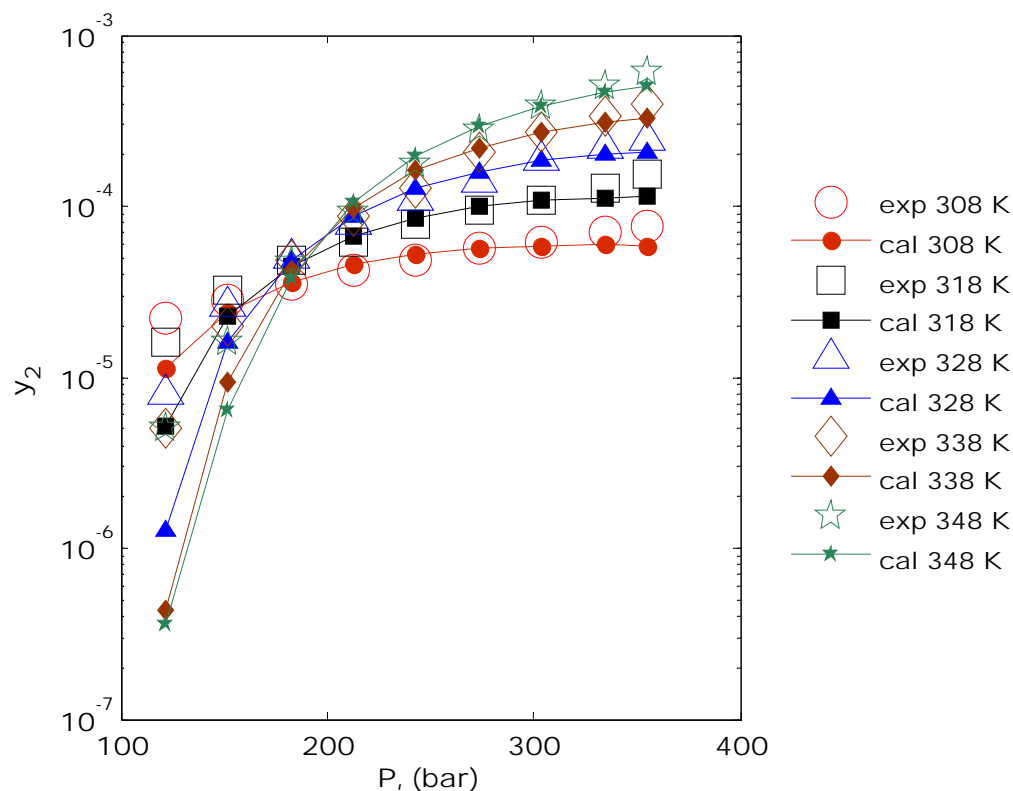




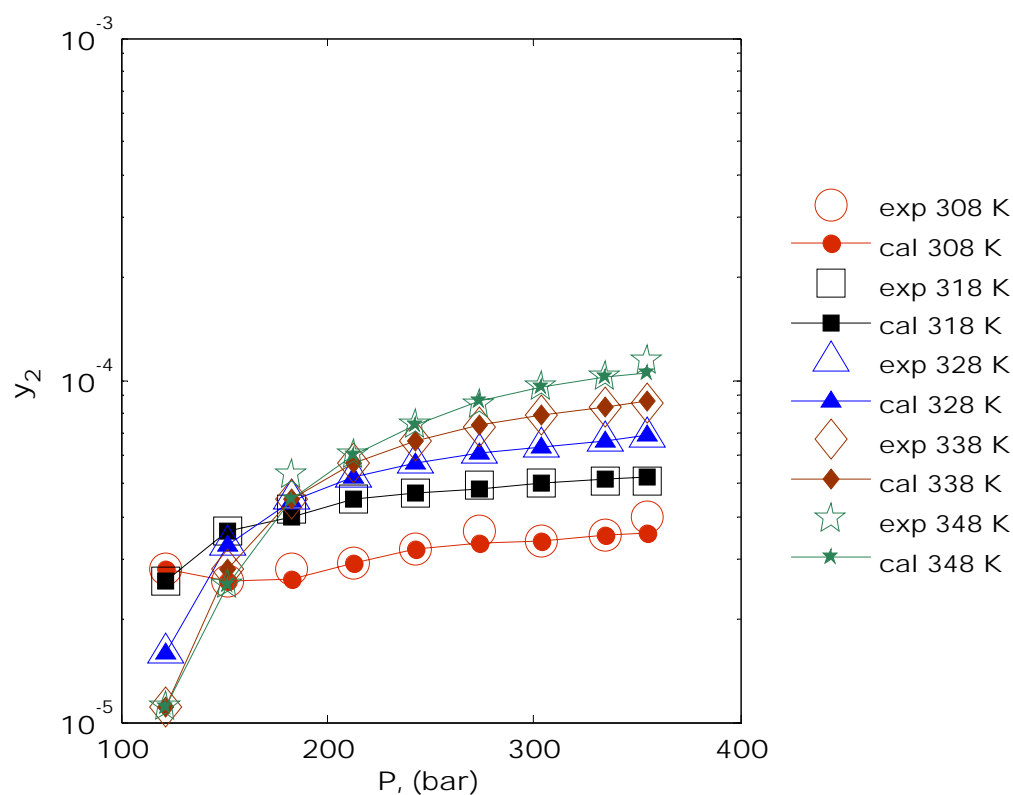
**Figure A3.12 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de KJ.



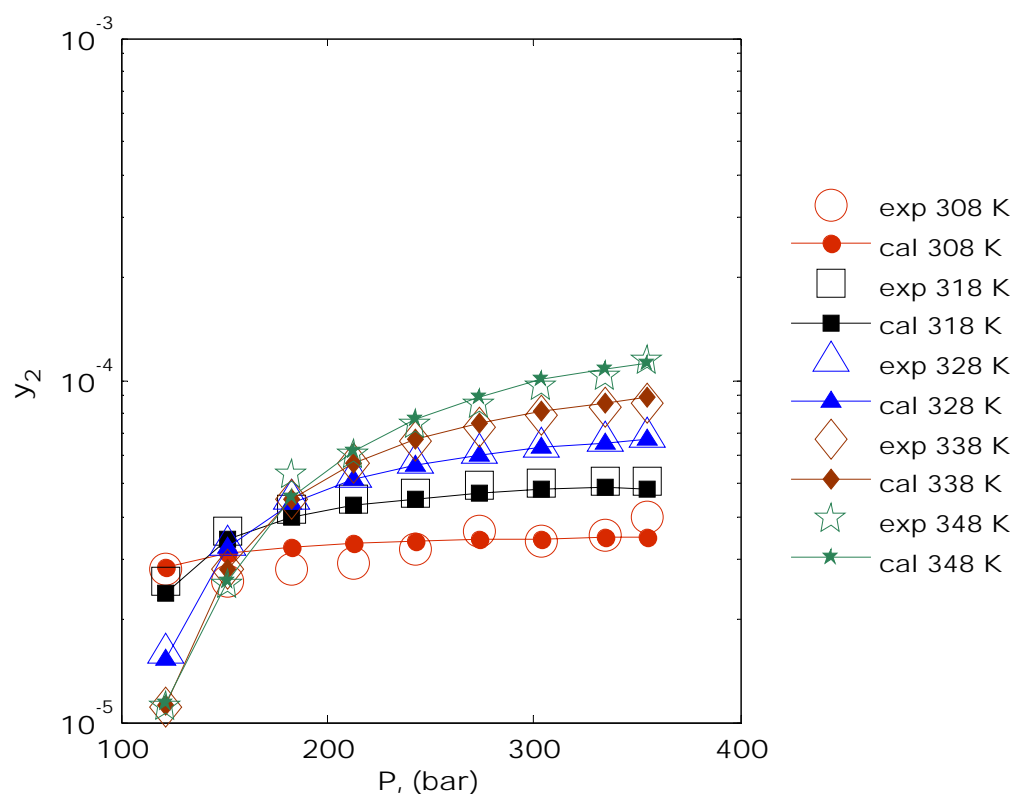
**Figure A3.13 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de CH.



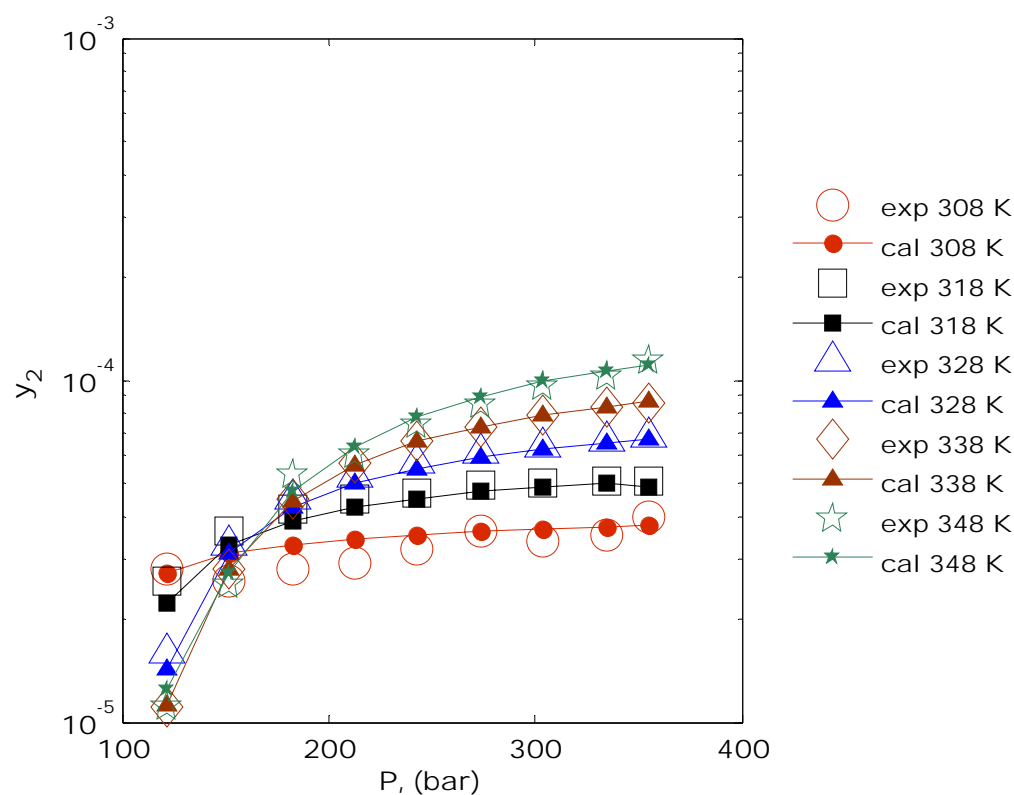
**Figure A3.14 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Fluvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de PR-vdW1.



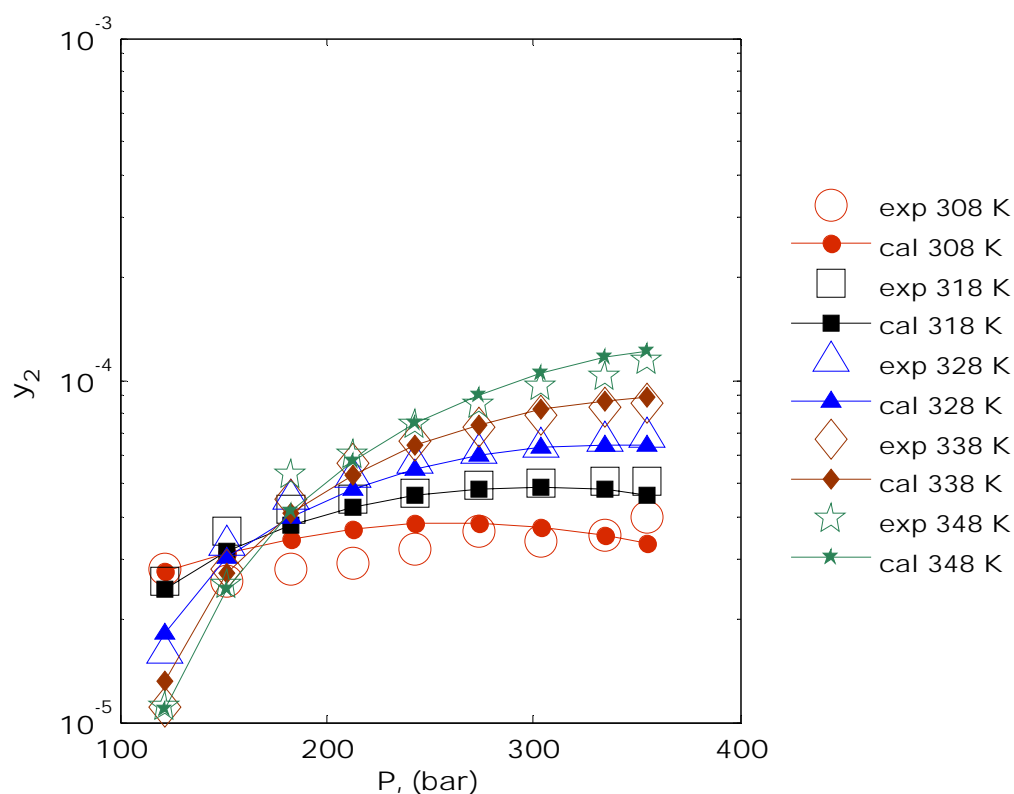
**Figure A3.15 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle neuronal.



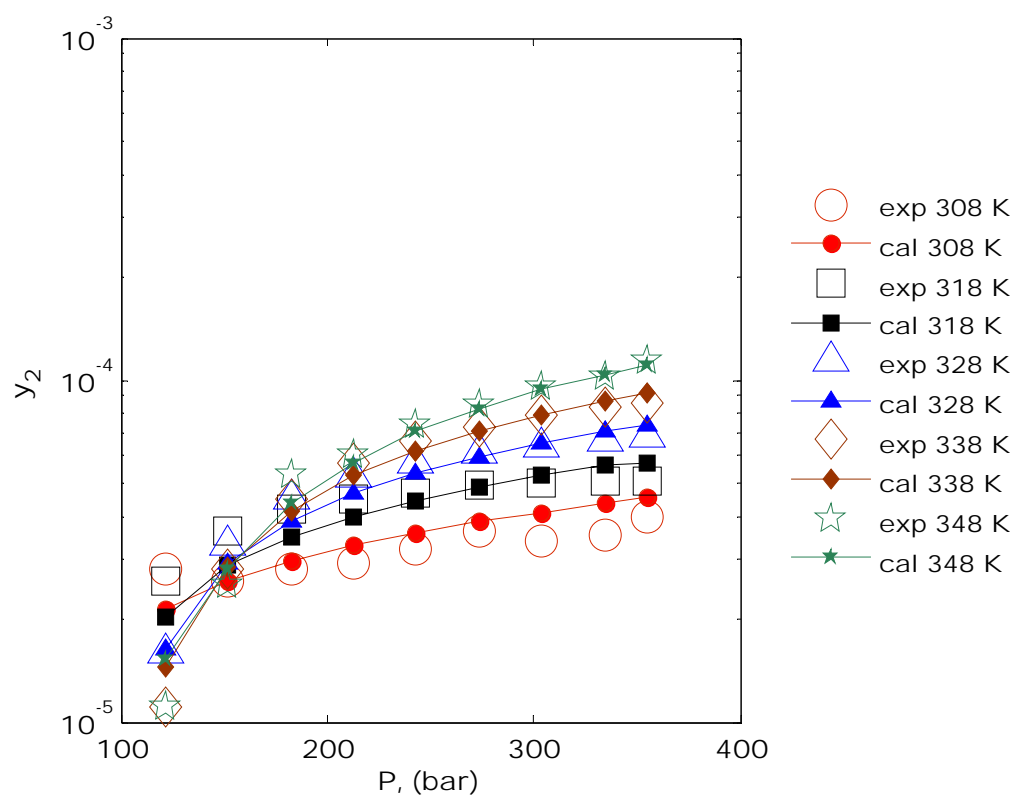
**Figure A3.16 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de BR.



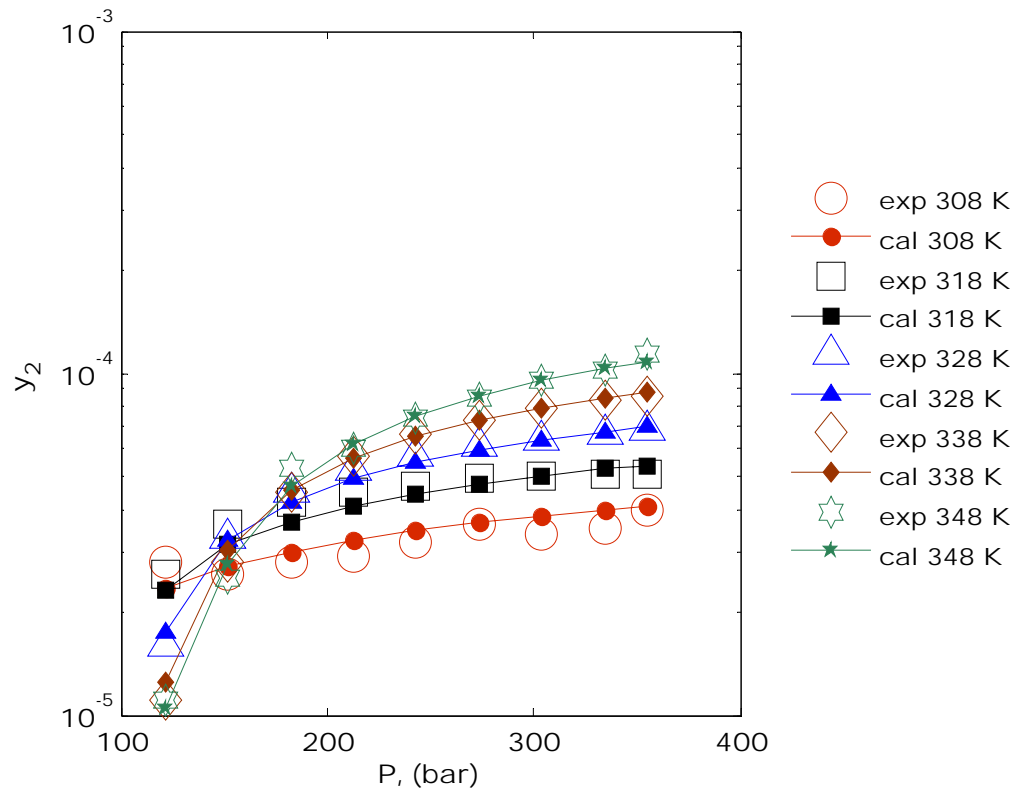
**Figure A3.17 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de MT.



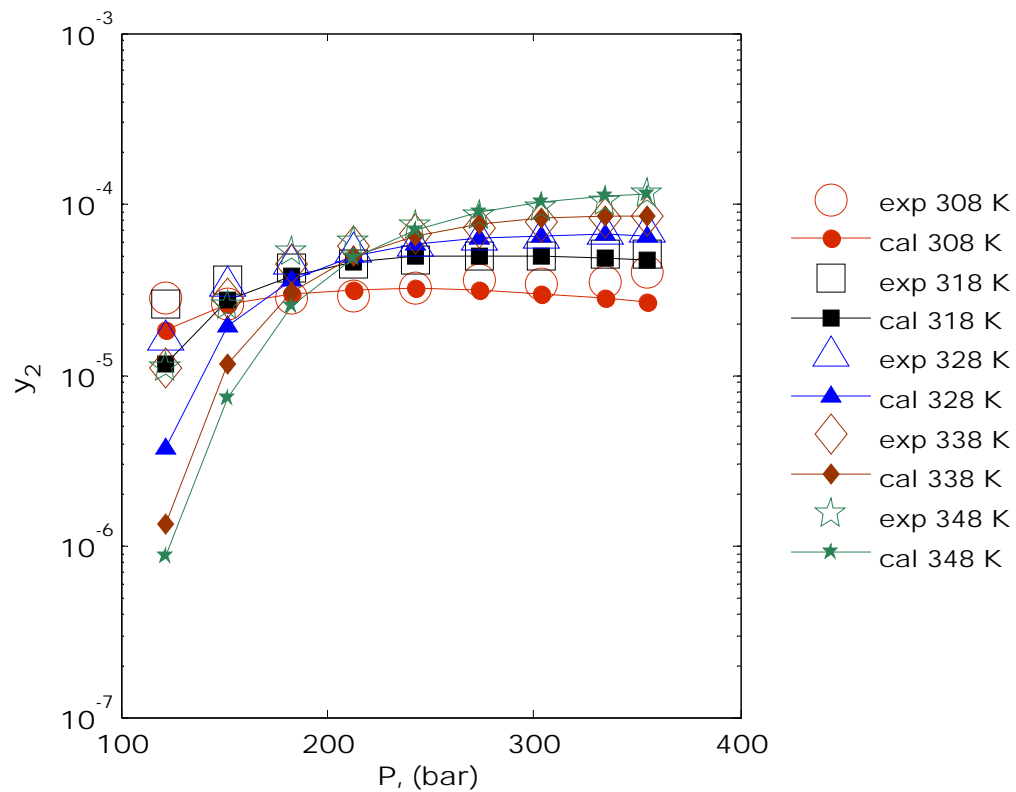
**Figure A3.18 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de JB.



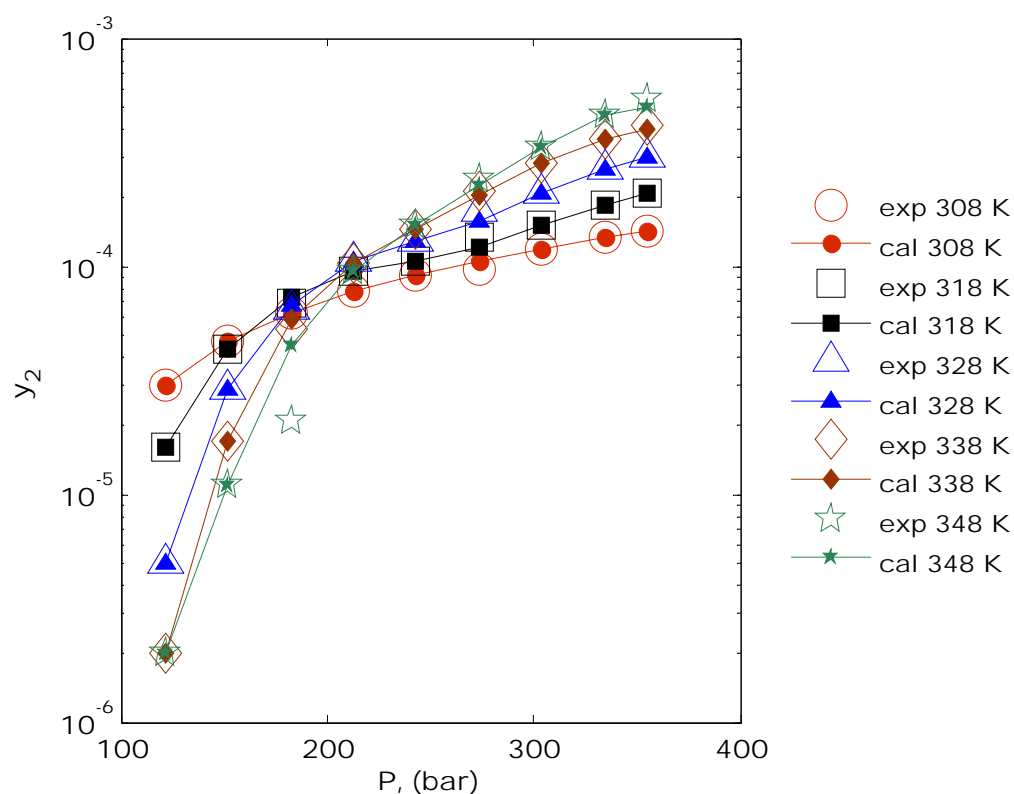
**Figure A3.19 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de KJ.



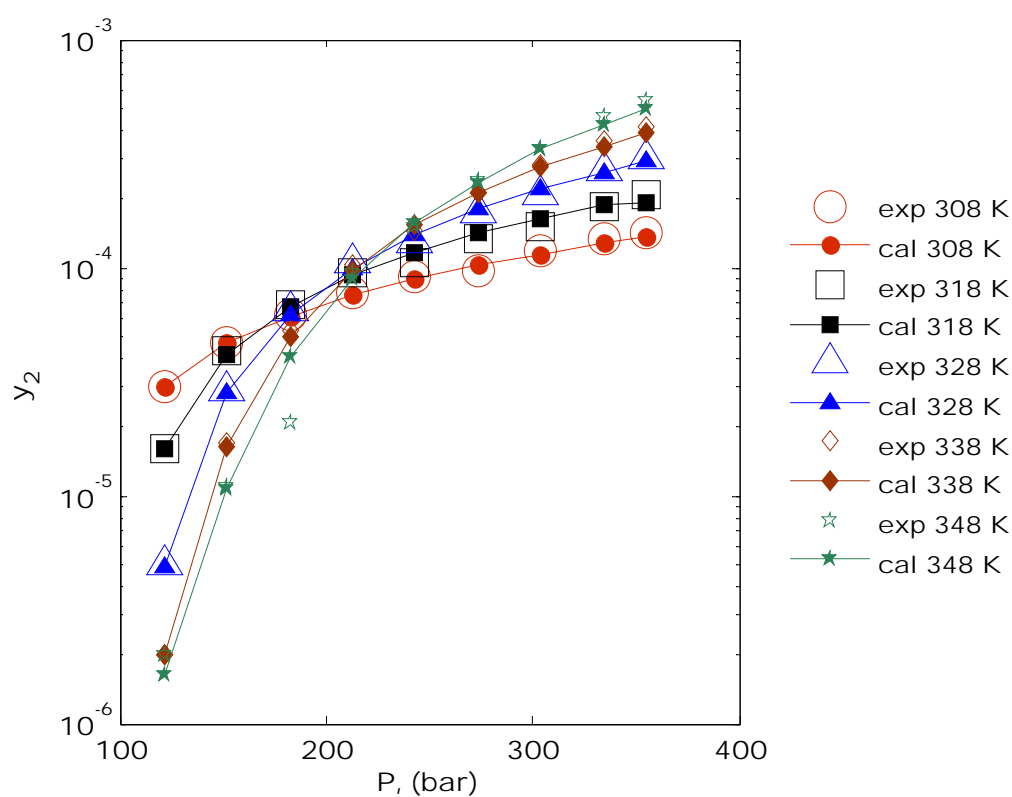
**Figure A3.20 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de CH.



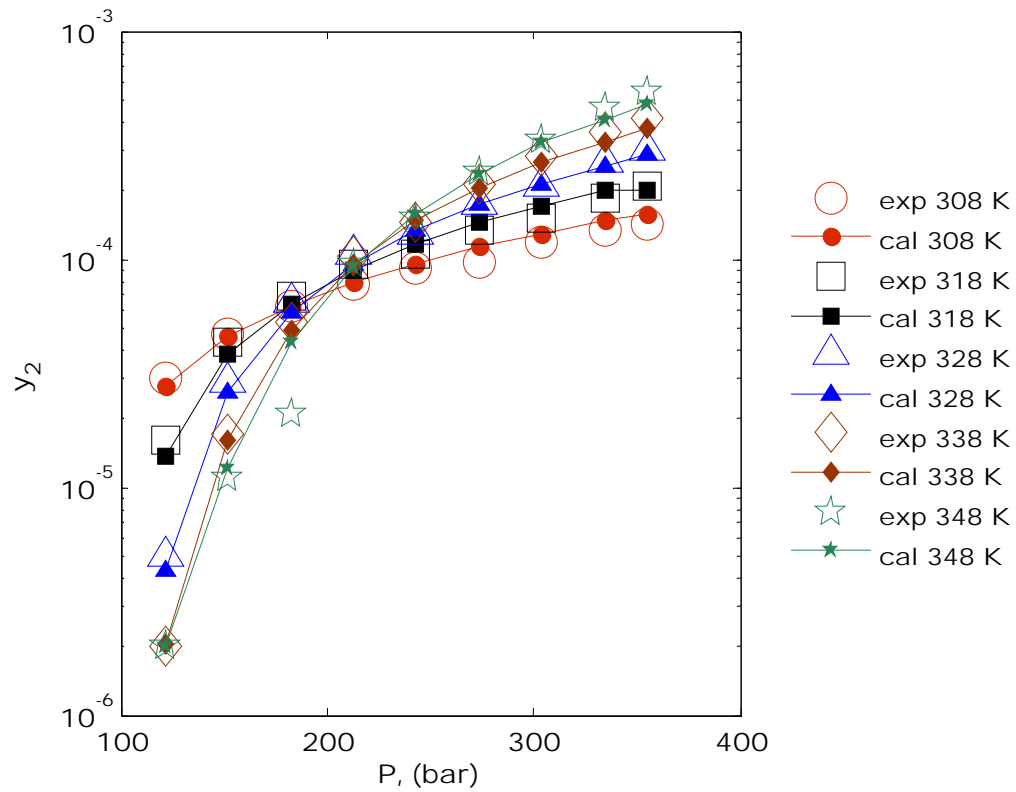
**Figure A3.21 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Lovastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de PR-vdW1.



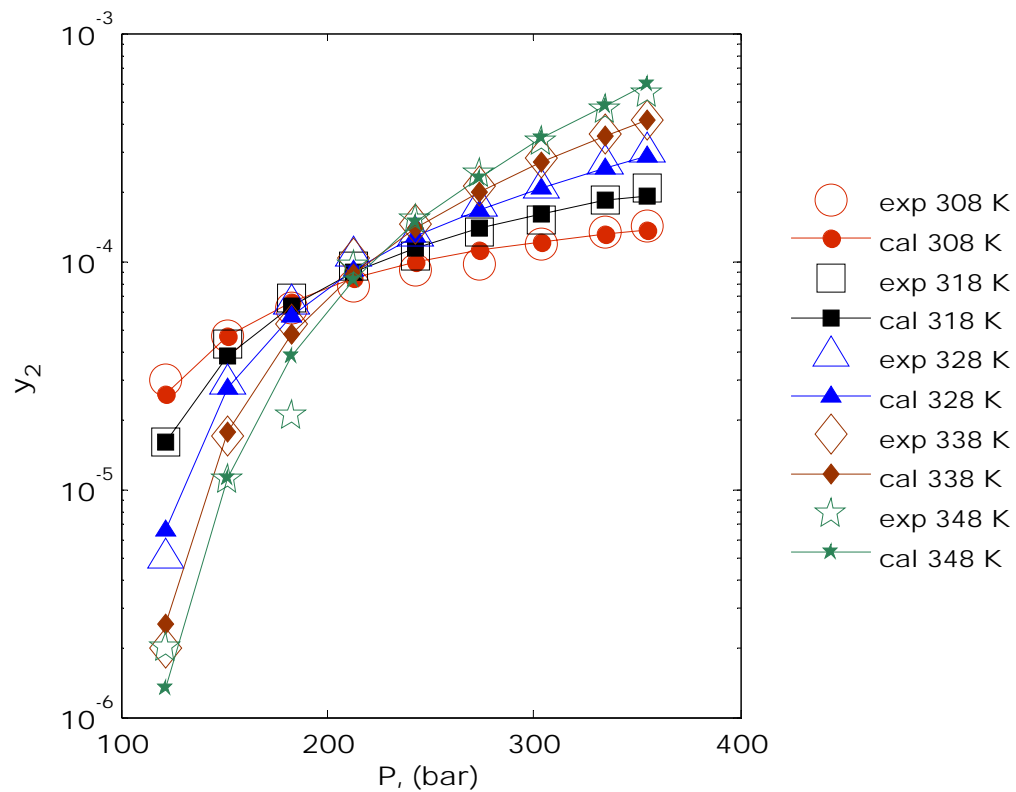
**Figure A3.22 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle neuronal.



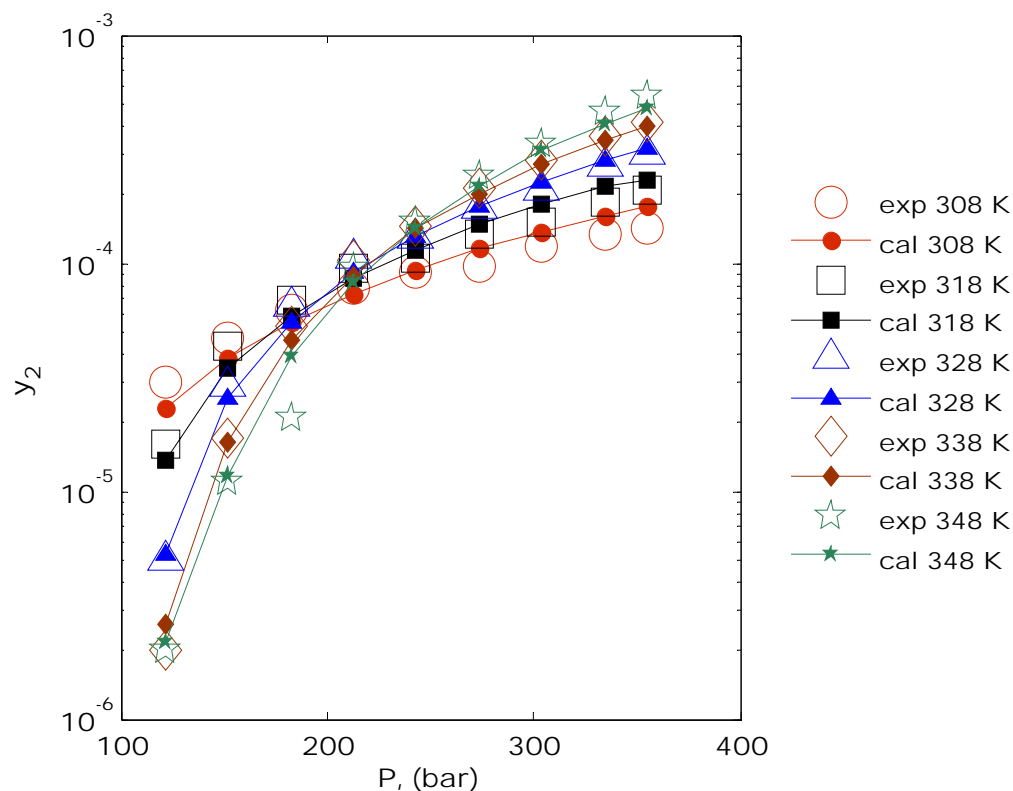
**Figure A3.23 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de BR.



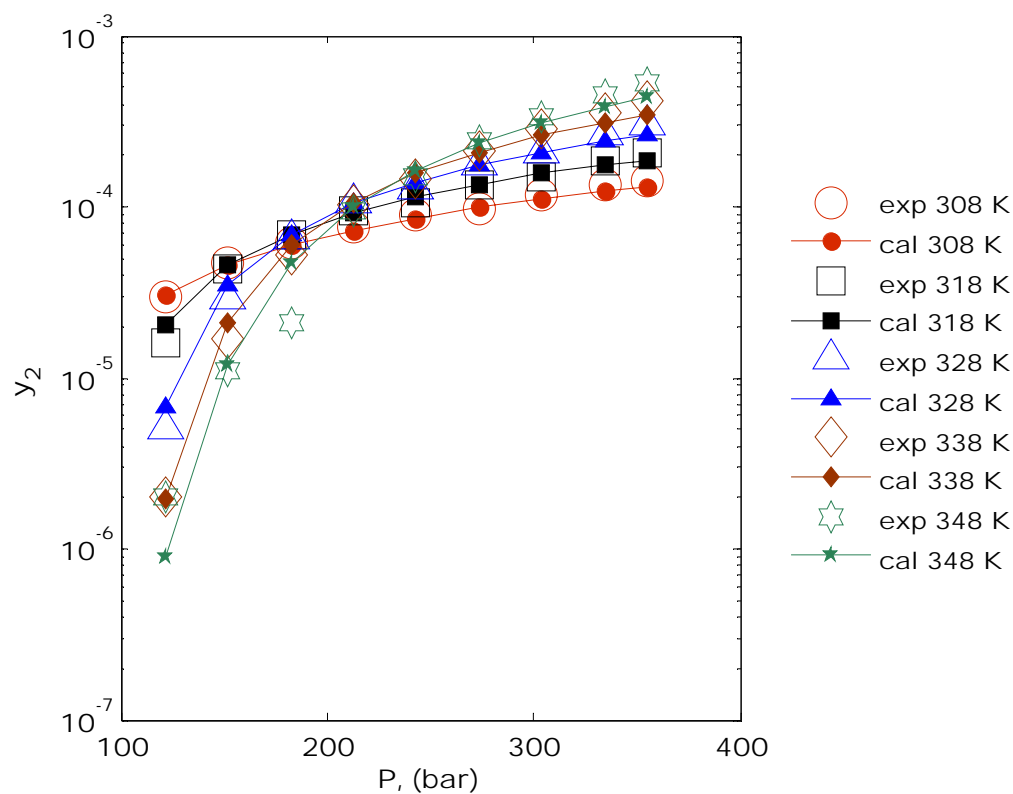
**Figure A3.24 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de MT.



**Figure A3.25 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le CO<sub>2</sub>SC et celles calculées par le modèle de JB.

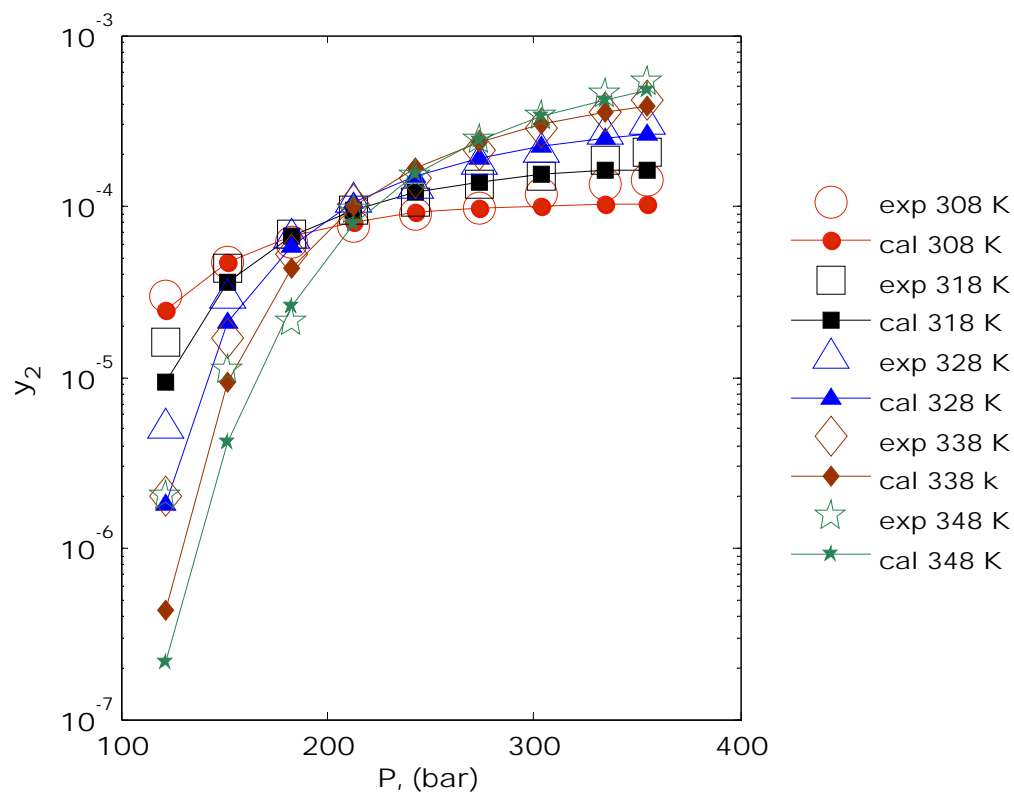


**Figure A3.26 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de KJ.



**Figure A3.27 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de CH.





**Figure A3.28 :** Diagramme de comparaison des isothermes de solubilité expérimentales de Simvastatine dans le  $\text{CO}_2\text{SC}$  et celles calculées par le modèle de PR-vdW1.