République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DR.YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département de Génie de Procédés et Environnement

MEMOIRE DE MASTER

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie de Procédés

Option : Génie des Procédés Pharmaceutiques

Thème

Modélisation de la solubilité de dioxyde de carbone dans les fluides supercritiques

Présenté par :

DAHMANI Naima

GHAFFAR Hadjira

Dirigé par :

Dr. Abdallah El Hadj. A

2013-2014

Remerciement

Au terme de ce mémoire nous tenons à remercier tout naturellement en premier lieu **ALLAH** le tout puissant, la source de toute connaissance qui nous a offert la volonté et la patience pour accomplir ce travail.

Nos plus vifs remerciements iront à notre promoteur **Dr. Abdallah el hadj Abdallah** qui a été pour nous un guide précieux, ainsi que puis ses conseils qui ont été très bénéfiques durant le déroulement de ce travail.

Nous tenons à remercier le président de jury Dr. HADIDI Noureddine MCB à l'université de Médéa et l'examinateur Dr. laidi Maamar MCB à l'université USDB 1 de Blida et madame Chaba Mouna Siham membres de jury qui nous font l'honneur d'examiner ce modeste travail.

Nous exprimons également à remercier les enseignants de génie de procédés.

Le grand remerciement nous le gardons pour nos parents qui ont toujours veillé sur nous et sur notre avenir.

Enfin nous présentons aussi nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Avec toute sincérité et modestie, et à la fin de ma formation,

je tiens à dédier ce modeste travail à :

*Mes plus grands amours après **Allah** et son prophète, Aux prunelles de mes yeux : « **Mes chères parents** » qui ont*

toujours veillé sur nous et sur notre avenir

*Mes chers frères : **RIDHA** et **NOURDINE***

*Mes chères sœurs : **ALIA, FATMA, HAFIDHA, KARIMA** et **WIAM***

*Et bien sur mon binôme **NAIMA***

*Et toute la famille **GHAFFAR** et **BETILE***

A mes chères amies

*Sans oublier la promotion de génie des procèdes de **2014***

HADJIRA

Dédicace

Avec toute sincérité et modestie, et à la fin de ma formation,

je tiens à dédier ce modeste travail à :

*Mes plus grands amours après **Allah** et son prophète, Aux prunelles de mes yeux : « **Mes chères parents** » qui ont*

toujours veillé sur nous et sur notre avenir

*Mes chers frères : **RIDHA** et **NOURDINE***

*Mes chères sœurs : **ALLIA FATMA HAFIDHA KARIMA** et **WIAM***

*Et bien sur mon binôme **NAIMA***

*Et toute la famille **GHAFFAR** et **BETILE***

A mes chères amies

*Sans oublier la promotion de génie des procèdes de **2014***

HADJIRA

dedicace

Il me serait agréable à dédier ce modeste travail à :

Les étoiles de ma vie :

Mon très cher père

Ma très chère mère

Mes frères : Khayreddine, Fadhel, Bilal.

Mes sœurs : Nadia, Malika, Karima, sahla .

Mes copines : zoubiayda, Faiza, Hakima, Nawal, sans oublier ma très chère copine Hadjira

Et à tout ceux et celles qui m'ont aidé de prés ou de loin à réaliser ce travail.

naima

Table des matières

Table des matières I
Abréviations III
Nomenclature IV
Liste des figures V
Liste des tableaux VII

Introduction générale 01

Chapitre 1. Généralité Sur Les Fluides Supercritiques
I.1. Les fluides supercritiques 04
I.1.1. Introduction 04
I.1.2. Historique 04
I.1.3. Définition de fluide supercritique 05
I.1.4. Propriétés physico-chimiques 06
I.1.4.1. Masse volumique 07
I.1.4.2. Viscosité 07
I.1.4.3. Diffusivité 08
I.1.4.4. Pouvoir solvant 08
I.1.4.4.1. Influence de la pression et de la température 08
I.1.4.4.2. Influence de l'ajout d'un Co-solvant 09
I.1.5. Description de la zone supercritique 10
I.1.6. Principaux fluides supercritiques 10
I.1.7. Utilisation des fluides supercritiques 11
I.1.8. Avantages et inconvénients 11
I.1.9. Solubilité dans les FSC 12
I.1.9.1. Influence de la masse volumique 12
I.1.9.2. Addition d'un Co-solvant 15
I.1.10. Les revus critiques 15
I.1.11. Conclusions 19
Chapitre II. Les Modèles d'estimation des équilibres de phase
II.1. Introduction 20
II.2. Modélisation par les modèles semi-empiriques 20
II.2.1. Modèle de Chrastil 20
II.2.2. Modèle de Bartle et al 20
II.2.3. Modèle de Mendez-Santiago et Taja 21
II.2.4. Modèle de Jouyban et al 21
II.2.5. Modèle de Sparks et al 22
II.3. Modèles des équations d'état 23
II.3.1. Equations d'état cubiques 23
II.3.1.1. Equation de van der Waals 23
II.3.1.2. L'équation de Soave-Redlich Kwong (SRK) *23*
II.3.1.3. L'équation de Peng Robinson (PR) 24
II.3.2. Les règle de mélanges 24

II.3.2.1. Règles de mélange classique 25
II.3.3. Statistical Associating Fluid Theory SAFT 25
II.3.3.1. L'équation d'état SAFT 25
II.3.3.2. SAFT original 27
II.3.4. l'équation d'état PC-SAFT 28
II.4. Intelligence artificiel 30
II.4.1. Méthode d'optimisation - Algorithme Génétique 31
II.4.1.1. Algorithme génétique 32
II.4.1.1.1. Fonctionnement des algorithmes génétiques 32
II.4.1.1.2. Principe d'un algorithme génétique 33
II.4.1.2. L'algorithme d'apprentissage 34
II.4.1.2.1. Description de la tâche collective 34
II.4.1.2.2. Description et codage chromosomique d'un individu 34
II.4.2. Optimisation par essaim particulaire 35
II.4.2.1. Paramètre de l'algorithme 35
II.4.2.2. Vitesse maximale 36
II.4.2.3. L'algorithme 36
II.4.3. réseaux de neurones artificiels (RNA) 37
II.4.3.1. Les différentes applications de RNA 37

Chapitre III. Modélisation des équilibres (Dioxyde de carbone + FSC) par modèle RNSO et PSO
III.1. Introduction 38
III.2. Partie théorique 38
III.2.1. L'algorithme de l'ajustement des paramètres 39
III.2.2. Modélisation d'équilibre de phase par les RNA 40
III.2.3. Modélisation de système CO_2-FSC 40
III.2.2.1 Modélisation par réseaux de neurones artificiels 41
III.2.2.1.1. Recueil et sélection des données 41
III.2.3. Normalisation 42
III.2.4. Choix des paramètres du réseau et apprentissage 43
III.3. Résultat et discussion 43
III.4. conclusion 52
Conclusion Générale 53
Références bibliographiques 54

Liste des figures

INTRODUCTION

Figure 1 : Evolution de nombre d'articles publiés sur les équilibres de phases à pressions élevées par périodes. 02

Figure 2 : Modèles appliqués des équations SAFT et PC-SAFT par périodes dans la corrélation des données des équilibres des phases. 02

CHAPITRE I

Figure I.1 : Diagramme de phases d'un corps pur. 05

Figure I.2 : Evolution des propriétés physicochimiques des différents états de la matière. 07

Figure I.3 : Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé solubilisé dans un fluide supercritique. 08

Figure I.4 : Région de croisement de deux solutés dissous dans un FSC. 09

Figure I.5 : Diagramme de phases. 10

Figure I.6 : Evolution de la solubilité du naphtalène dans l'éthylène en fonction de la température et de la pression. 14

Figure I.7 : Evolution de la solubilité de la caféine dans le CO_2 en fonction de la masse volumique et de la température. 14

CHAPITRE II

Figure II.1 : Modélisation des interactions par le modèle SAFT. 26

Figure II.2 : Potentiel proposé par Chen et Kreglewski (1977), ils suggèrent un ratio s_1/σ= 0,12 (Gross et Sadowski, 2000). 28

Figure II.3 : Les différentes techniques de l'Intelligence Artificiel entre 1995 et 2007 dans la médecine. 31

Figure II.4 : Organigramme d'un algorithme génétique. 33

CHAPITRE III

Figure III.1 : Etapes de la procédure de modélisation des équilibres de phases 40

Figure III.2 : pourcentage de partage de la base de données. 42

Figure III.3 : résume les entrées et de sortie pour le réseau de neurones multicouches optimal y_2. 42

Figure III.4 : régression de valeur de la solubilité calculée en fonction de celle expérimentale. 45

Figure III.5 : Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNA-PSO et l'équation d'état PR-EOS par rapport à la solubilité expérimentale pour la N-methyl-2-pyrrolidone. 45

Figure III.6 : D'erreur relative (AARD(%)) pour 12 composées 46

Figure III.7a : variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans NACL à différentes températures. 46

Figure III.7b :	variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans NaCL à différentes températures (suite).	47
Figure III.8a :	variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans H_2O à différentes températures.	47
Figure III.8b :	variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans H_2O à différentes températures (suite).	48
Figure III.9 :	variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans MDF à différentes températures.	48
Figure III.10 :	variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans DMSO à différentes températures.	49
Figure III.11 :	variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans [C4mim][CF3CF2CF2COO] à différentes températures.	49
Figure III.12:	variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans polyoxyethylene ethers à différentes températures.	50
Figure III.13 :	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans [C4mim][TF2N] à différentes températures.	50
Figure III.14 :	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans [Bmim][DCA] à différentes températures.	51
Figure III.15 :	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans [C2mim][EtSO4] à différentes températures.	51

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1 :	Cordonnées critiques de quelques corps purs.	06
Tableau I.2 :	Propriétés thermophysiques des gaz, liquides et fluides supercritiques.	06
Tableau I.3a :	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X,	16
Tableau I.3b :	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X, (suite)	17
Tableau I.3c :	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X, (suite)	18

CHAPITRE II

Tableau II.1 :	Le nombre d'application des différentes techniques de l'Intelligence Artificiel entre 1995-2007 dans la médecine.	30
Tableau II.2 :	Les différents états du système.	35
Tableau II.3 :	L'ensemble des réactions.	35

CHAPITRE III

Tableau III.1a :	représenté la formule et la structure chimique des composés utilisent dans la base de données.	38
Tableau III.1b :	représenté la formule et la structure chimique des composés utilisent dans la base de données (suite).	39
Tableau III.2	les propriétés critiques des composes utilisées dans ce travail.	41
Tableau III.3	Minimums et maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données.	43
Tableau III.4	Structure du RNA optimisé pour le système CO_2-FSC.	43
Tableau III.5	Comparaison en termes d'erreur relative moyenne (AARD(%)) entre la solubilité des solutés prédites par le RNSO et celle obtenue par des modèles de Pistzer et des équations d'état PR-EOS et PK.	44

Liste des Abréviations

AG	Algorithme Génétique
ASES	Aerosol Solvant Extraction System
ANN	Artificial Neural Network
BR	Modèle basé sur la densité de Bartle
CH	Modèle basé sur la densité de Chrastil
CO_2-SC	Dioxyde de carbone supercritique
EAM	Erreur Absolue Moyenne
EAR	Erreur Absolue Relative
EdE	Equation d'Etat
ERAM	Erreur Relative Absolue Moyenne
IA	Intelligence Artificiel
JB	Modèle basé sur la densité de Jouyban
LF	Logique floue
MT	Modèle basé sur la densité de Mendez-Santiago et Teja
PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
PGSS	Particle generation from Gas Saturated Solutions
PSO	Particle Swarm optimization
RESS	Rapid Expansion of Supercritical Solution
RNA	Réseaux de Neurones Artificiel
SAS	Supercritical Anti-Solvent
SAFT	Statistical Association Fluid Theory
SC	Supercritical
SCFs	Fluides Supercritique
SEDS	Solution Enhanced Dispersion by Supercritical fluid
SFE	Supercritical Fluid Extraction

Nomenclature et Symboles

A	Concentration molaire de soluté	(-)
$[AB]_k$	Concentration du complexe dans le fluide	(-)
a	Paramètre ajustable des modèles empiriques	(-)
b	Paramètre ajustable des modèles empiriques	(-)
C	Concentration du soluté dans le fluide	g/l
c	Paramètre ajustable des modèles empiriques	(-)
d	Paramètre ajustable des modèles empiriques	(-)
DH_{solv}	Chaleur de solvatation	(-)
DH_{vap}	Chaleur de vaporisation	(-)
G	Paramètre ajustable des modèles empiriques	(-)
J	Paramètre ajustable des modèles empiriques	(-)
k	Paramètre ajustable des modèles empiriques	(-)
M	Paramètre ajustable des modèles empiriques	(-)
M	Masse molaire	g/mol
M_A	Masse molaire du soluté	g/mol
M_B	Masse molaire du fluide	g/mol
P	Pression	bar
p_c	Pression critique	bar
P_{TP}	Pression triple	bar
T	Température absolue	K
T_c	Température critique	K
T_{TP}	Température triple	K
C_2	Concentration massique	g/litre
w	Facteur acentrique	(-)
y_2	Solubilité en fraction massique	(-)

Lettres Grecques

ρ	Masse volumique	g/litre
∅	Coefficient de fugacité du solvant	(-)
R	Coefficient corrélation	(-)

Exposants

cal	Valeur calculée
exp	Valeur expérimentale
SC	Supercritique

Indice

c	Critique

ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو وضع منهجية حسابية تهدف إلى نمذجة و / أو قياس ذوبانية ثاني أكسيد الكربون في السوائل فوق الحرجة.

يهدف هذا العمل إلى وضع إستراتيجية ترتكز على طريقة مركبة بين الشبكة العصبية الاصطناعية RNA وخوارزمية التحسين بسرب الجسيمات (PSO) لوضع نماذج دقيقة ومثالية من أجل التنبؤ و / أو قياس ذوبانية ثاني أكسيد الكربون في 12 مركب في الحالة فوق الحرجة.

استخدمت الشبكات العصبية الصناعية من أجل نمذجة المشكل الغير خطي مع تطبيق خوارزمية (PSO)لغرضين: استبدال الانتشار القياسي في تعلم الشبكة العصبية وتحسين نموذج الخلايا العصبية التي تم الحصول عليها. المقارنة من حيث الخطأ النسبي المطلق المتوسط بين نموذج الخلايا العصبية المتدرب مع خوارزمية PSO (RNPSO) ، أظهرت القدرة التنبؤية العالية للنموذج المتحصل عليه بهندسة[5،(10)،1]باستعمال طريقة مركبة بين RNA وPSO مع الخطأ النسبي المطلق يساوي 1,88%.

كلمات المفتاح : النمذجة، التنبؤ، التحسين، الشبكات العصبية، خوارزمية التحسين بسرب الجسيمات ،السوائل فوق الحرجة.

Résumé

L'objectif de ce mémoire est le développement d'une méthodologie de calcul dans le but de modeler et/ou corréler la solubilité des CO_2 dans les fluides supercritiques.

Notre contribution a porté sur le développement d'une stratégie adoptant une méthode combinée basée sur les Réseau de Neurones Artificiel et les algorithmes d'optimisation par essaim particulaire (PSO) pour une modélisation simple, fiable et précise dans le but de corréler et/ou prédire la solubilité de CO_2 dans 12 composés.

Les RNA sont utilisés pour la modélisation de procédure non linéaire tandis que l'algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO) a été appliqué pour deux fins : remplacement de l'algorithme de rétro-propagation standard dans l'apprentissage de réseau de neurones et l'optimisation du modèle neuronal obtenu. La comparaison en termes d'erreur entre le modèle neuronal formé avec l'algorithme de PSO (RNSO-PSO) et les modèles classiques, a démontré la grande capacité prédictive de modèle conçu par une architecture de [5, (10) ,1] en utilisant une méthode combinée de modélisation RNA avec PSO avec une erreur absolue relative moyenne maximale (AARD) de 1.88%.

Mots clés : Modélisation, Prédiction, Optimisation, Réseau de Neurones, Algorithme d'Optimisation par Essaim des Particules, Fluide Supercritique.

Summary

The objective of this work is the development of a methodology of calculation in order to model and / or correlate the solubility of CO_2 in the supercritical fluid.

Our contribution is focused on the developement of a hybrid method based on Artificial Neural Network and particle swarm optimization algorithm (PSO) for a simple, reliable and accurate modelling in order to correlate and / or predict the solubility of CO_2 12 compounds.

Artificial Neural Network was used for modeling non-linear process while the optimization algorithm with particle swarm (PSO) was applied for two purposes: replacing the standard algorithm in backpropagation learning neural network and optimization of the neural model obtained. The comparison in terms of AARD between the neural model trained with the PSO algorithm (RNPSO) and the classical models demonstrated the predictive ability of model designed with architectur [5, (10), 1] using a hybrid method based on ANN and PSO algorithm with AARD equal to 1.88%.

Keywords : Modeling, Prediction, Optimization, Neural Network, Particle Swarm Optimization Algorithm, Supercritical Fluid.

Introduction Générale

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. Dans les produits pour des applications médicales et pharmaceutiques, la présence de solvants organiques résiduels est rigoureusement contrôlée par une réglementation internationale de sécurité. C'est ainsi que l'industrie pharmaceutique, par exemple, 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 suscitée 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), Fager et al. (2003), Reverchon et Adami (2006), Brahimi et Ranjbaria (2007), Pasqueli et al. (2008), Martin et Cocero(2008)), le journal des fluides supercritiques "The Journal of Spercritical fluids " a réservé une édition**)** sur l'état de l'art et les perspectives de la technologie des fluides supercritiques (Kiran et al. (2009)).

Les applications de cette technologie touchent les industries agro-alimentaires, 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. Diverses applications, connues par des acronymes, sont 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 l'extraction par solvant aérosol, SEDS (Solution Enhanced Dipersion by Supercritical) 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. Ces technique sont conduites à pressions élevées et utilisent généralement le dioxyde de carbone, pour les divers avantage qu'il possède, comme fluide supercritique (Mukhopadhyay (2000), Sun (2002)).

Qu'il s'agisse d'une utilisation du fluide supercritique comme solvant dans les opération d'extraction, ou en tant que milieu réactionnel ou comme producteur de micron ou nano particules, la connaissance de la solubilité des composés dans les fluides supercritiques est essentielle dans la détermination des conditions d'exploitation appropriées. A la lumière de ce fait, plusieurs études ont examiné l'effet de différents paramètres sur la solubilité des différents composés et rapporté les solubilités expérimentales mesurées des composés à l'aide de différentes méthodes dynamiques ou statiques. 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 ; Dohrn et al. (2010) pour la période 2000-2004 ; Fonseca et al. (2011) pour la période 2005-2008 ; 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. La figure 1

montre l'évolution de nombre d'articles publiés sur les équilibres de phases à pressions élevées par périodes. Parmi ces travaux un nombre important concerne la solubilité de dioxyde de carbone dans le fluide supercritique. La figure 2 modèles appliqués des équations SAFT et PC-SAFT par périodes dans la corrélation des données des équilibres des phases. Parmi les systèmes binaires et ternaires étudiés le dioxyde de carbone figure comme constituant du mélange dans un nombre important de système.

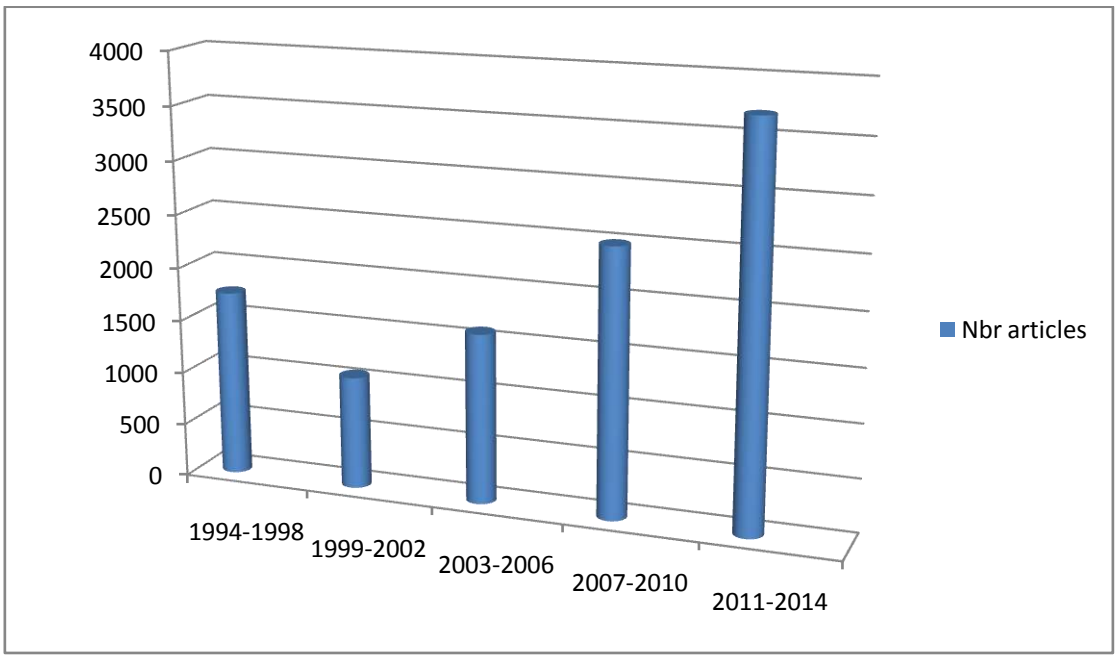


Figure 1 : Evolution de nombre d'articles publiés sur les équilibres de phases à pressions élevées par périodes.

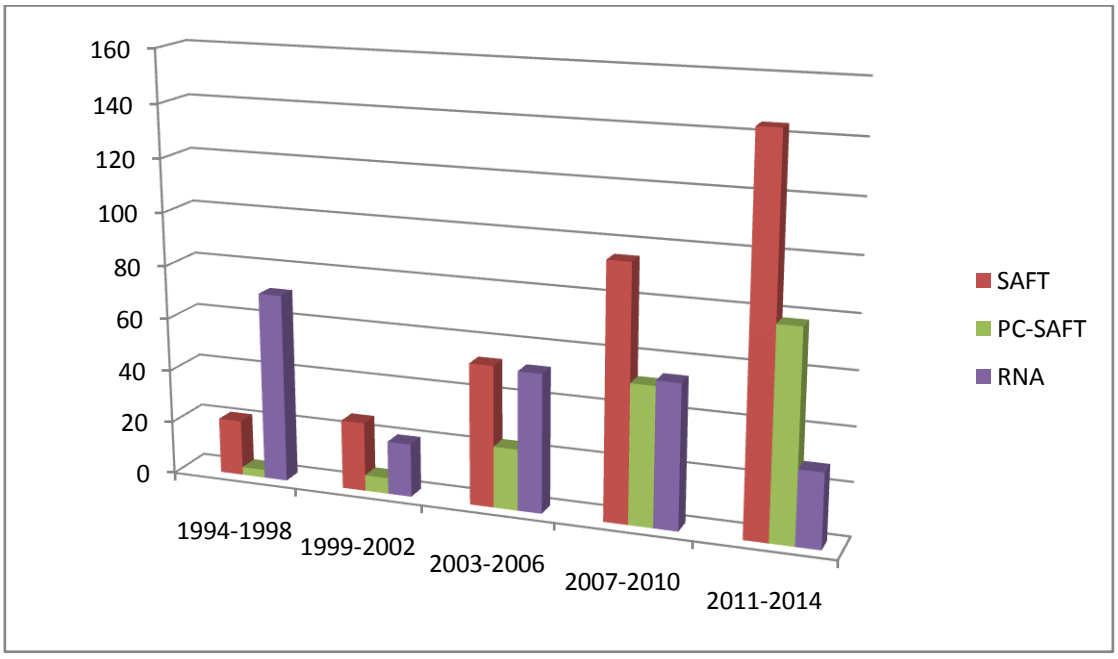


Figure 2 : Modèles appliqués des équations SAFT et PC-SAFT par périodes dans la corrélation des données des équilibres des phases.

Afin de développer une technologie de fluides supercritiques, les propriétés du mélange doivent être déterminées en premier lieu. La plus importante de ces propriétés est la solubilité du soluté dans le fluide supercritique dans les conditions d'exploitation. Pour la bonne conception des processus de fluide supercritique, une description quantitative précise de solubilité du mélange supercritique est très essentielle. Cette tache est généralement réalisés à l'aide des équations d'état (EdE) tel que Peng-Robinson a été le plus largement utilisé entre les différentes EdE disponibles pour corréler les données expérimentales d'équilibres de phases de dioxyde de carbone dans un fluide supercritique. La prédiction et la corrélation des données des équilibres de phases par les EdE est cependant difficile et pas très précise, même pour les systèmes simples. En plus, ces équations exigent des méthodes computationnelles robustes et la connaissance de plusieurs propriétés comme la pression de sublimation du soluté solide, son volume molaire, sa température critique, sa pression critique et parfois des paramètres moléculaires. Ces propriétés pour des produits pharmaceutiques sont rares dans la littérature. En absence de ces propriétés des méthodes de contribution de groupes sont d'habitude utilisées pour estimer ces propriétés engendrant des incertitudes supplémentaires dans l'utilisation de ces équations.

En raison de ces limites que présentent la modélisation par les EdE, comme une alternative, des modèles semi-empiriques sont appliqués pour corréler et prédire la solubilité de dioxyde de carbone dans le fluide supercritique. Ces modèles corrèlent des données de solubilité expérimentales en se basant sur la densité du solvant supercritique et sur la température du système binaire et n'exigent aucune propriété de solide pur. L'inconvénient principal de cette représentation simple est le caractère semi-empirique, et la nécessité de données expérimentales [Belghit.A et Halilali.A, 2013]. Plusieurs modèles semi-empiriques ont été présentées par des différents auteurs, utilisant de trois à six paramètres ajustables.

Le présent travail a pour objectif le développement d'une méthode de calcul qui combine RNA et analyse PSO basée sur les Réseaux de Neurones Artificiels. Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec les données expérimentales.

Ainsi nous avons organisé ce mémoire en trois chapitres :

Le premier chapitre concerne une généralité sur la technologie des fluides supercritiques, une description de la zone supercritique, ainsi que les propriétés des fluides supercritiques et quelques applications de cette technique.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation de la solubilité de dioxyde de carbone dans les fluides supercritiques par les modèles semi-empiriques, l'ajustement des paramètres et les différentes méthodes d'optimisation (classique, intelligence artificielle).

Le troisième chapitre est réservé à la partie modélisation qui renferme le développement d'un modèle neuronale pour l'estimation des propriétés des équilibres de phases.

Nous terminons ce mémoire par les conclusions tirées de ce travail et les perspectives envisageables.

I.1. Fluide supercritique

I.1.1. Introduction

Les fluides supercritiques (FSC) font l'objet d'un important effort de recherche, tant fondamental qu'appliqué [Cansell et Beslin, 1998; Noyori, 1995]. L'intérêt majeur de ces milieux réside dans la possibilité de moduler et d'ajuster continument leurs propriétés physico-chimiques ,de d'état gazeux à l'état liquide (masse volumique ,propriétés de transport ,…).les procédés les mettant en ouvre sont divers et d'un intérêt grandissant dans de nombreux secteurs tels que la pharmacie ,la parfumerie, l'agro-alimentaire(extraction d'arômes ,de principes actifs ,houblon, caféine…),la chimie(synthèse de polyéthylène basse densité ,élaboration de matériaux),la pétrochimie et l'environnement (destruction de déchets organiques, valorisation) [Akgerman et Madras, 1994; Lentz et Mormann, 1992]. Dans ce contexte, les fluides supercritiques peuvent être une alternative prometteuse pour réduire l'émission de composés organique volatils [Mastson et al, 1987].

De nombreuses études, concernant l'application des fluides supercritiques à la technologie des polymères, ont été menées depuis les_80 [McHugl et Krukonis, 1993; McHugh et Krukonis, 1989]. Ceux-ci sont utilisés soit comme milieu réactionnel de polymérisation, soit pour imprégner ou recristalliser des polymères. Ils sont employés aussi pour extraire des impuretés, présentes dans le milieu réactionnel (solvant, catalyseur, oligomères résiduels), ou fractionner des matériaux macromoléculaires. Les premiers fractionnements de polymères par un FSC datent de 1945 [Lentz et al, 1992; Krase, 1945]. Ont mis au point procédé pour séparer un échantillon de polyéthylène en plusieurs fractions mono disperses.

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement les propriétés physico-chimiques du fluide supercritique. Nous consacrerons cette présentation au domaine supercritique loin du point critique, qui correspond au développement des applications dans le domaine des polymères .Nous décrirons ensuite la solubilité des polymères dans les FSC et les méthodes de modélisation de celle-ci. Enfin, nous présenterons les différentes méthodes de séparation de polymères, avant de nous consacrer plus particulièrement au fractionnement de polymères en milieu fluide supercritiques.

I.1.2. Historique

La notion de « point critique » est apparue au XIX^{ème} siècle. En 1822, le physicien Cagnard de La Tour [Cagnard, 1823] découvre l'existence du point critique d'un corps pur en réalisant une expérience consistant à placer une bille métallique dans une enceinte fermée remplie d'alcool. Il observa qu'à partir d'une certaine température correspondant à la disparition de l'interface liquide-gaz, cette bille pouvait se déplacer presque sans résistance. Thomas Andrews (1813-1885) confirme l'existence de cette température critique lorsqu'il réalisa des expériences sur les transformations du CO_2 entre 1861 et 1869 [Andrews, 1870]. Mendeleïev (1834-1907) appela cette température : « température d'ébullition absolue ». Il mena une expérience consistant à placer et chauffer des liquides dans des tubes capillaires. Il observa qu'au-delà d'une certaine température, les liquides ne montaient plus dans les tubes et que les ménisques caractérisant l'interface liquide-gaz disparaissaient. Il conclut ainsi qu'à cette température, la phase liquide et la phase gaz avaient les mêmes propriétés. Les premiers travaux réalisés sur des mélanges binaires furent menés par Kuenen et Robson (1899). Ils étudièrent l'évolution des équilibres de phases de mélanges binaires constitués d'un composé dit « lourd » tel qu'un alcool (éthanol, propanol et butan-1-ol) et d'un composé dit « léger » tel qu'un hydrocarbure (éthane). Ils ont ainsi constaté que la phase dense du mélange

disparaissait sous l'effet de l'augmentation de la pression dans une gamme restreinte de température au-dessus de la température critique de l'éthane. Par ailleurs, ils ont constaté que cette phase dense réapparaissait par diminution de la pression, découvrant ainsi le phénomène de « condensation rétrograde ».

I.1.3. Définition de fluide supercritique

Les fluides supercritiques sont produits en chauffant un gaz au-dessus de sa température critique ou en comprimant un liquide au-delà de sa pression critique. La température critique d'une substance est la température au-delà de laquelle une phase liquide ne peut pas exister, quelle que soit la pression. La pression de vapeur d'une substance à sa température critique est sa pression critique. Quand elle se trouve à des températures et des pressions au-delà mais proches de sa température et pression critiques (le point critique), une substance est appelée fluide supercritique. Dans ces conditions, le volume molaire est le même, que la forme originale ait été liquide ou gazeuse. Les fluides supercritiques sont caractérisés par des densités, des viscosités, et d'autres propriétés qui sont intermédiaires entre celles de l'état gazeux et liquide de la substance. Le Tableau I.1.1 rassemble les coordonnées critiques de quelques corps purs.

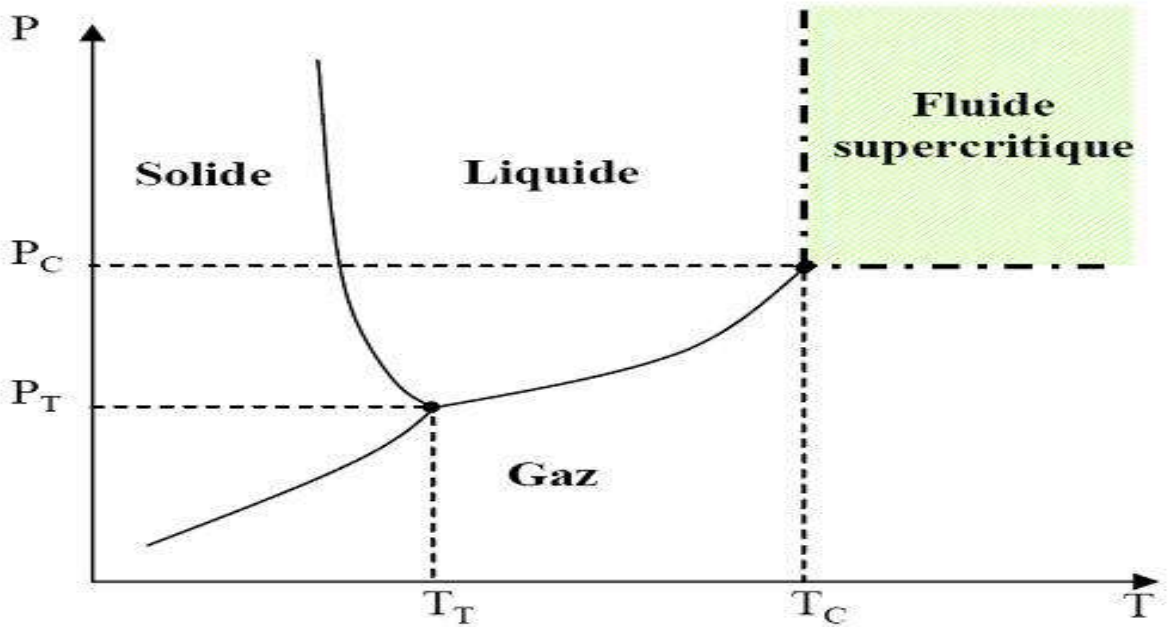


Figure I.1.1. Diagramme de phases d'un corps pur

Tableau I.1.1 . Cordonnées critiques de quelques corps purs **[**Vargaftik, 1975**]**.

Fluide	T_c(C°)	Pc(Mpa)
dioxyde de carbone	31.2	7.38
Dioxyde d'azote	36.4	7.24
ammoniaque	132.4	11.29
eau	374.1	22.1
éthylène	9.5	5.06
éthane	32.5	4.91
propane	96.8	4.26
n-pentane	196.6	3.37
benzène	289.5	4.92
toluène	320.8	4.05
méthanol	240.1	7.95
éthanol	243.1	6.39
Acetone	235.0	4.76

I.1.4. Propriétés physico-chimiques

Comme il est exposé dans le Tableau I.1.2, les fluides supercritiques sont à la fois denses et Compressibles puisqu'ils présentent des propriétés thermophysiques intermédiaires entre Celles des liquides et celle des gaz. Ainsi, ils ont une densité voisine de celle d'un liquide leur Conférant ainsi un bon pouvoir solvant et en termes de transfert de matière, ils possèdent des caractéristiques proches de celles des gaz telles que la viscosité.

Tableau I.1.2. Propriétés thermophysiques des gaz, liquides et fluides supercritiques

Etats	Densité	Viscosité (Pa.s)	Compresibilité (MPa^{-1})	Coefficie de diffusion(m^2/s)
Gaz	$0,5\text{-}2^{x}10^{-3}$	$1\text{-}5^{x}10^{-5}$	1-10	$1\text{-}3^{x}10^{-5}$
FSC				
à T_c et P_c	0,2-0,5	$1\text{-}3^{x}10^{-5}$	$\rightarrow\infty$	$7^{x}10^{-8}$
à T_c et P_c	0,4-1	$3\text{-}9^{x}10^{-5}$	0,1-10	$1^{x}10^{-8}$
Liquides	0,6-1,6	$0,2\text{-}3^{x}10^{-3}$	$1\text{-}5^{x}10^{-3}$	$0,2\text{-}2^{x}10^{-9}$

*FSC : Fluides Supercritiques

En effet, l'état des molécules au voisinage du point critique est caractérisé par une concurrence entre un système ordonné lorsque les forces intermoléculaires sont prépondérantes (comme à l'état liquide) et un système dispersé lorsque l'énergie cinétique d'agitation des molécules est prédominante (comme à l'état gazeux).

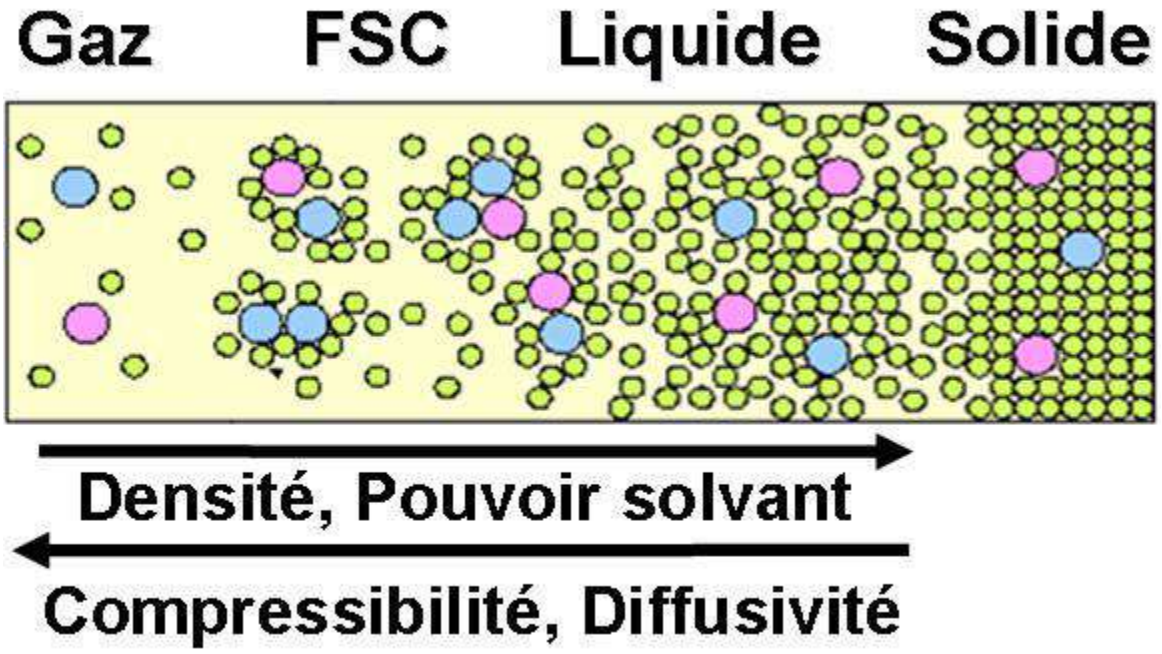


Figure I.1.2. Evolution des propriétés physicochimiques des différents états de la matière.

Enfin, les fluides supercritiques présentent une particularité du point de vue de l'importante Variabilité de leurs propriétés autour du point critique comme la masse volumique, la densité, la solubilité, la viscosité et le facteur de compressibilité, qui sont très sensibles aux variations de pression et de température.

I.1.4.1. Masse volumique

Les fluides supercritiques ont une densité se rapprochant de celle des liquides, qui varie très Sensiblement autour du point critique (et pour $P > P_C$) pour de faibles variations de la pression et de la température.

I.1.4.2. Viscosité

La viscosité des fluides supercritiques est légèrement supérieure à celle des gaz mais plus Faible que celle des liquides. Ainsi une faible valeur de viscosité favorise le Transfert de matière par une meilleure pénétration dans le milieu et permet de diminuer l'apport énergétique nécessaire pour déplacer le fluide. Par ailleurs, on observe d'importantes variations de viscosité au voisinage du point critique (et pour $P > P_C$).

I.1.4.3. Diffusivité

Le transfert de matière dépend également d'une autre propriété : la diffusivité. Elle augmente avec la température mais diminue pour une élévation de pression, entraînant ainsi une augmentation de la densité qui limite le transfert de matière. Par ailleurs, en raison de leur faible viscosité et de leur diffusivité plus élevée que celles les liquides, les fluides supercritiques présentent un bon intérêt pour des applications telles que l'extraction, le traitement des solides (imprégnation et micronisation), les synthèses organiques et la Chromatographie.

I.1.4.4. Pouvoir solvant

En raison d'une densité élevée, les fluides supercritiques favorisent la solubilisation d'une solution de par les interactions solvant-soluté dues à la proximité des molécules. Ainsi, en influant sur les conditions de pression et de température, on parvient à adapter le pouvoir solvant des fluides supercritiques en fonction de l'opération envisagée. De plus, le pouvoir solvant dépend également de la nature chimique du soluté, caractérisée par la polarité, l'acidité, la volatilité et d'autres propriétés physico-chimiques.

Dans le cas par exemple duCO_2, en ajoutant un cosolvant polaire (acétone, méthanol, éthanol…), on parvient à modifier le pouvoir solvant du fluide supercritique et à améliorer la solubilité d'un soluté polaire (liquide ou solide) en phase supercritique. Cette technique est donc moins « propre » du fait que certains fluides supercritiques comme le CO_2 perdent partiellement leur non-toxicité mais il s'avère que certains de ces Co-solvants comme l'éthanol présentent une toxicité réduite.

I.1.4.4.1. Influence de la pression et de la température

Les variations de la pression et la température modifient fortement la solubilité d'un soluté dans la région de la pression critique (Figure I.1.3). En effet, la solubilité décroît avec la pression puis augmente rapidement dans cette région. Puis, on constate que dans une gamme de pression entre PL et PU, la solubilité diminue avec la température mais augmente avec la température en dehors de cette gamme.

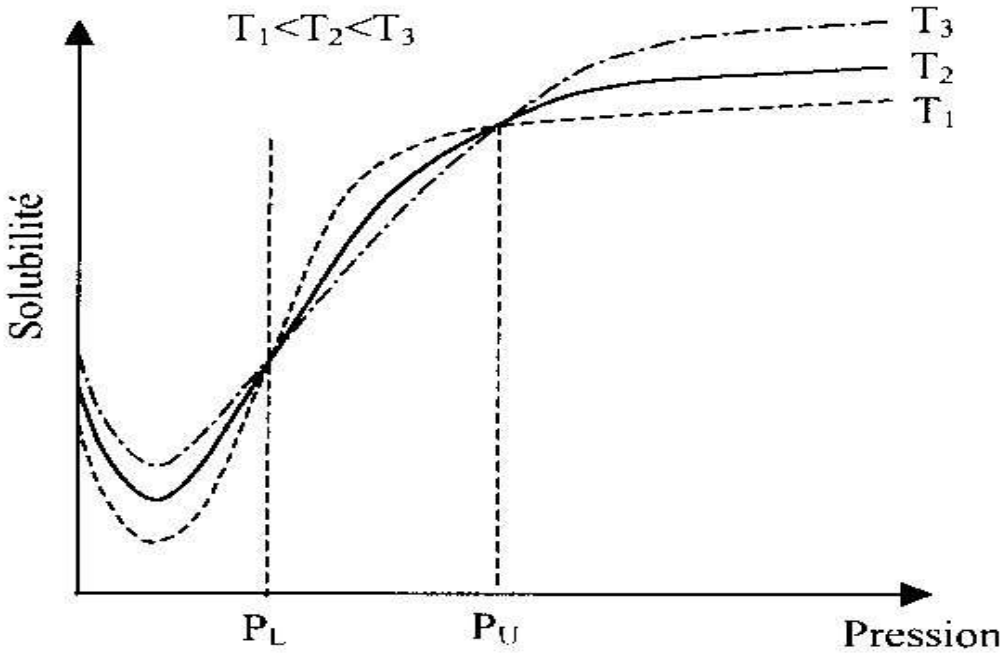


Figure I.1.3. Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé solubilisé dans un fluide supercritique.

Ainsi, PL et PU correspondent aux pressions de croisement des isothermes de solubilité. Cette inversion est due à la compétition entre deux effets. D'une part, l'augmentation de la température provoquant une augmentation de la pression de vaporisation du soluté, améliorant ainsi sa solubilité dans le milieu. D'autre part, une diminution de la masse volumique du fluide supercritique provoquant une dégradation du pouvoir solvant, engendrant ainsi une baisse de la solubilité dans le milieu. Dans le cas d'un mélange de deux solutés, il est intéressant de connaître la gamme des pressions de croisement des constituants afin de pouvoir les séparer en un seul étage si leur gamme est suffisamment large. Ainsi, on définit une région de croisement bornée par les deux pressions hautes de croisement des constituants (PU1 et PU2). Dès lors, une augmentation de la température isobare dans la région de croisement va favoriser la solubilisation du soluté 1 tandis que celle du soluté 2 diminue (Figure I.1.4).

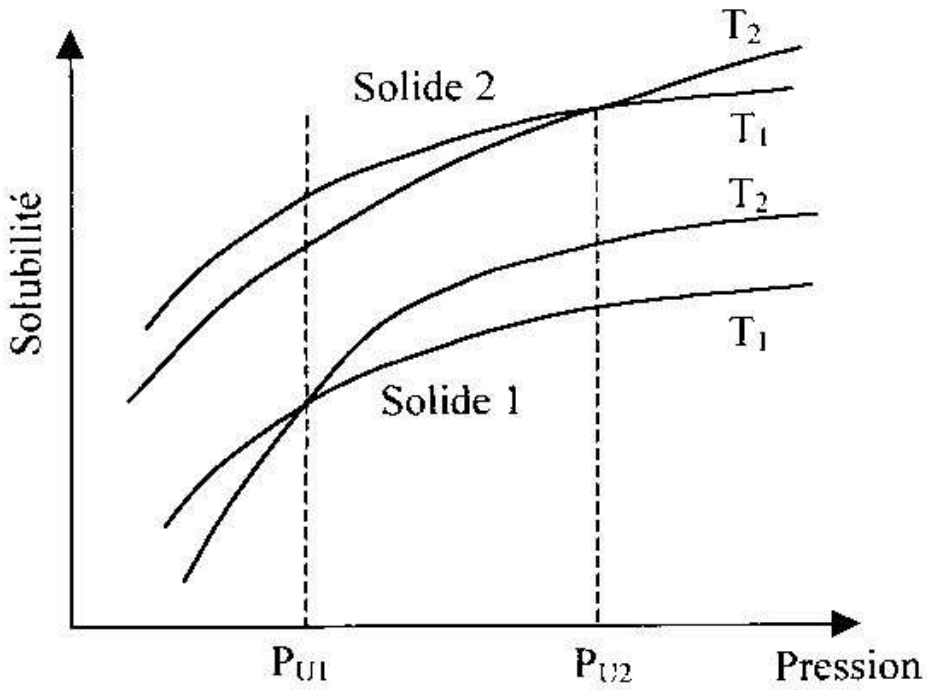


Figure I.1.4. Région de croisement de deux solutés dissous dans un FSC.

I.1.4.4.2 Influence de l'ajout d'un Co-solvant

Un Co-solvant, également appelé entraîneur ou modifier, est un composé organique de volatilité intermédiaire entre le soluté et le fluide supercritique et dont sa concentration molaire dans le milieu n'excède pas 15% [Richon, 1995]. Il sert à modifier le comportement thermodynamique et à améliorer la solubilité et la sélectivité des composés. L'ajout d'un Co-solvant influe sur la solubilité du soluté mais également sur la variation de la masse volumique du fluide supercritique [Foster et al, 1993; Guan et al, 1998]. L'augmentation de la solubilité d'un soluté permet d'opérer dans des conditions de pression et température plus modérées, ce qui est avantageux d'un point de vue énergétique. D'autre part, l'ajout de Co-solvant permet de générer des interactions telles que les liaisons hydrogènes ou électrostatiques avec le soluté, donnant naissance ainsi à des amas de molécules de solvant et de soluté. Il s'avère généralement que les Co-solvants apolaires ont indistinctement une affinité avec les solutés polaires et apolaires, contrairement au Co-solvant polaire qui ont principalement une affinité avec les solutés polaires et relativement peu avec les solutés apolaires. En outre, il se peut que le Co-solvant ait une affinité particulière avec le fluide

supercritique, qui se caractérise également par la formation d'amas de molécules avec ce dernier**.** **[**Akgerman et Madras, 1994**]**

I.1.5. Description de la zone supercritique

Pour tout composé pur, il existe trois états thermodynamiques : état solide, état liquide et état gazeux. Les changements d'états sont progressifs et localisés et fonction de la pression et de la température. Comme le montre le diagramme de phase (Figure I.1.5), tout corps pur possède des courbes d'équilibre qui décrivent ces changements d'état. Le point triple correspond à un couple de température et de pression donné (T_{TP} ;P_{TP}) pour un corps pur, et c'est dans ces conditions uniques que les trois états (liquide, solide et gaz) coexistent. Pour ce même corps pur, il existe un couple de température et de pression (T_C;P_C) où la phase liquide et gazeuse ont la même densité, définissant ainsi un point particulier du diagramme, appelé le point critique. Au-delà de ce point, se situe le domaine SC de ce composé, où seule une phase existe. Il n'existe pas de changement d'état entre les phases gazeuse ou liquide et SC ; la transition se fait de manière continue et homogène (une phase n'apparaît pas localement dans une autre donc sans apparition de surface et donc de tension de surface), c'est pourquoi ces transitions sont matérialisées en pointillés dans le diagramme de phase.

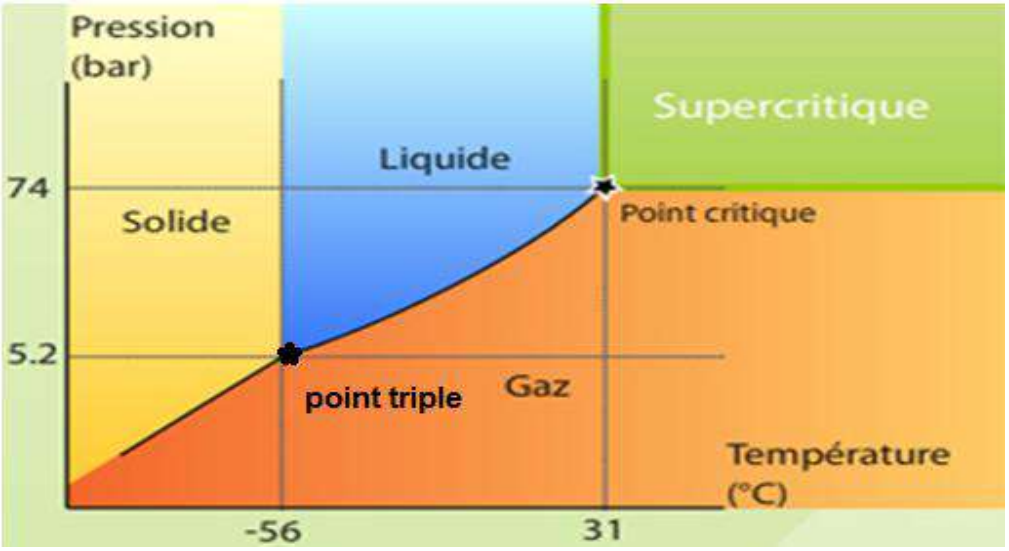


Figure I.1.5. Diagramme de phases

I.1.6. Principaux fluides supercritiques

Au cours des dernières années, les propriétés de beaucoup de fluides supercritiques ont été étudiées. Parmi eux, le CO_2 est le fluide supercritique présentant les propriétés les plus satisfaisantes: il est peu couteux et disponible à une pureté élevée, sa pression (74 bar) et sa température (31°C) critiques sont relativement faciles à atteindre, il est inerte, non inflammable et non-toxique, et en dehors des applications radioactives il est chimiquement stable. Cependant, le CO_2 n'a pas de moment dipolaire permanent et sa polarité est comparable celles du pentane ou de l'hexane liquides [Rozzi et al, 2002; Clifford, 1989; Reighard et Olesik, 2006]. Cela en fait un bon solvant pour les composés apolaires mais pas pour les composés polaires. Un fluide alternatif est le monoxyde d'azote,H_2O, dont le moment dipolaire est légèrement plus élevé (0,17 D). Les inconvénients du H_2O sont le risque d'oxydation et d'explosion en présence de composés

organiques [Reighard et Olesik, 2006]. L'utilisation d'autres fluides supercritiques est également limitée en raison des risques vis-à-vis de l'environnement et/ou pour leurs températures et pressions critiques élevées. Il s'agit de composés de moment dipolaire élevé comme le Freon-22, le Fréon-23, le méthanol ou l'hexane [Wang et Waller, 2006]. L'eau supercritique, supercritique ou surchauffée est un très bon solvant pour les composés polaires mais sa température et pression critiques sont relativement élevées, ce qui la rend inadaptée pour le traitement de composés thermolabiles. De plus, elle est très corrosive en présence d'oxygène [Clifford, 1989 ; Reighard et Olesik, 2006 ; Wang et Waller, 2006]. Les propriétés physiques et les moments dipolaires de quelques fluides sont présentés dans le tableau I.6. D'autres substances utilisées comme fluides supercritiques sont le diméthyle éther [Hodulin et al, 2003], le propane, le méthane, le fluor forme, l'éthylène, l'éthane etc. [Brennecke et Eckert, 1989].

I.1.7. Modélisation des fluides supercritiques

Dans les trente dernières années les fluides supercritiques ont été utilisés en tant que solvants dans divers procédés : la micronisation à haute pression, la chromatographie **[**Hodulin et al, 2003**;** Ramírez et al, 2004**]** et pour des réactions chimiques et biochimiques [Hadolin et al, 2004]. Cependant, leur application la plus répandue et la plus développée à l'échelle industrielle concerne les procédés d'extraction [Clifford, 1989; King et Bott, 1993].

I.1.8. Avantages et inconvénients

Les plus grands avantages des fluides supercritiques apparaissent au voisinage de sa température et pression critiques, car leur masse volumique et donc leur pouvoir solvant sont très flexibles, ce qui peut offrir une grande sélectivité [Clifford, 1989; Wang et al, 2006]. Cependant, ils sont aussi très utilisés aux pressions beaucoup plus élevées, puisque le pouvoir solvant augmente avec la pression [Andrews, 1870; Carvalho et al, 2005; Chafer et al, 2005, Marongiu et al, 2004; Reverchon et al, 2006; Shi et al, 2009; Wang et Waller, 2006]. Les fluides supercritiques sont des solvants puissants avec des propriétés uniques. Ils ont un potentiel important d'application dans un grand nombre de procédés d'extraction [Brennecke et al, 1989].

Les avantages les plus importants de l'extraction au CO_2 supercritique par rapport à L'extraction conventionnelle est les suivants :

- Les propriétés déjà mentionnées des fluides supercritiques : sa diffusivité élevée, sa viscosité faible, et sa tension de surface faible [Rozzi et al, 2002 ; Wang et Waller, 2006],
- C'est un procédé flexible dans lequel il est possible de contrôler le pouvoir solvant et donc la sélectivité du fluide supercritique en modifiant les conditions de température et de pression.
- L'extraction supercritique est généralement plus rapide.
- La température critique est relativement basse (31 °C) **[**Wang et Waller, 2006**,** Reverchon et al, 2006**]**, ce qui permet d'éviter la thermodestruction éventuelle des composés, de minimiser les risques d'hydrolyse et d'isomérisation des produits **[**Rozzi et al, 2002**].**
- Cette méthode permet d'éliminer des manipulations postérieures coûteuses de purification de l'extrait par élimination des solvants car il suffit tout simplement de baisser la pression pour éliminer le solvant. On évite aussi l'utilisation d'eau **[**Rozzi et al, 2002**]** ou de solvants organiques polluants. C'est donc un procédé non-toxique.

- Le CO_2 est facilement disponible. Il est produit en grande quantité comme sous produit de la fermentation, combustion, la synthèse d'ammoniac etc. Il est émis dans l'atmosphère s'il n'est pas utilisé comme fluide supercritique [Ribeiro et al, 2001, Clifford, 1989]. Ces procédés n'ont donc pas d'impact négatif supplémentaire en tant que gaz à effet de serre.

Les inconvénients majeurs de l'extraction supercritique concernent surtout l'aspect économique, car ces procédés sont considérés comme plus coûteux en investissement que les procédés d'extraction traditionnels **[**Wang et Waller, 2006**]**. Cette technologie exige une consommation d'énergie non-négligeable pour établir les pressions et les températures pendant les différentes étapes d'extraction (extraction, séparation et recyclage du solvant).

I.1.9. Solubilité dans les FSC

I.1.9.1. Influence de la masse volumique

La connaissance de la solubilité du soluté dans le milieu est donnée importante et quasi-nécessaire pour le développement dé un procédé .le profil de solubilité du soluté dans le FSC évolue avec la pression et la température. Il peut être directement relié à ces paramètres en termes de fugacité, de paramètres de solubilité, de coefficients du virile et de masse volumique du fluide. C'est cette dernière relation qui va être mise en évidence. Cette approche, développée par Chrastil, corrèle la solubilité à la masse volumique du fluide **[**Chrastil, 1982**]**.

Une molécule de soluté A est associée avec k molécules de fluide B, pour former un complexe AB_k selon l'équation :

$$A+KB \Leftrightarrow AB_K \qquad \text{(I-1)}$$

La constante d'équilibre K peut s'écrire alors :

$$K = [AB_K]/([A][B]^k) \qquad \text{(I-2)}$$

$$\text{d'où } \ln K + k.\ln [B] = \ln[AB_K] \qquad \text{(I-3)}$$

Où [A] est la concentration molaire du soluté, [B] celle du fluide et $[AB_K]$ la concentration du complexe dans le fluide.

K ainsi que la concentration du soluté [A] peuvent être exprimées à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln K = \Delta H_{solv}/RT + q_s \qquad \text{(I-4)}$$

et

$$\ln[A] = \Delta H/RT + q_v \qquad \text{(I-5)}$$

Où DH_{SOLV} est la chaleur de solvatation, DH_{vap} la chaleur de vaporisation et q_s et q_v des constantes .Ces grandeurs sont reliées par l'expression :

$\Delta H = \Delta H_{solv} + \Delta H_{vap}$ et $q = q_s + q_v$ (I-6)

On peut alors exprimer $[AB_K]$ et $[B]$:

$[AB_k]=c/(M_A+K.M_B)et[B]=\rho/M_B$ (I-7)

Où M_A et M_B sont respectivement les masses molaires du soluté et du fluide, Ceci conduite à l'expression :

$\Delta H/RT + q + K.ln\rho - K.lnM_B = lnc - ln(M_A+K.M_B)$ (I-8)

D'où l'on peut extraire la concentration du soluté :

$C = \rho^k.exp\ (a/T + b)$ (I-9)

En posant a = DH/R et B = ln $(M_A+K.M_B)+q-K.LNM_B$ les termes a, b et k sont déterminés expérimentalement.

L'expression finale (9) montre bien qu'une élévation de pression, à température constante, entraînant un accroissement de la masse volumique du fluide, conduit bien à une augmentation de la solubilité du soluté.par contre, l'effet de la variation de température, sur la solubilité reste plus complexe .Il s'accompagne d'une compétition entre deux phénomènes.
En effet, un accroissement de la température, à pression constante, provoque une baisse de la masse volumique et donc de la solubilité du soluté. Cet effet est contrebalancé par une augmentation de la pression de vapeur du soluté qui engendre une solubilité plus importante. L'influence relative des deux phénomènes est difficile à quantifier. Elle dépend fortement de la volatilité et de la nature chimique du soluté.

On peut donc obtenir un bon compromis solubilité /sélectivité en modulant les paramètres pression et température et donc en jouant sur la masse volumique du milieu. Ceci est parfaitement illustré par diagramme de solubilité du naphtalène dans l'éthylène (figure I.1.6) [Rossent et al, 1986].

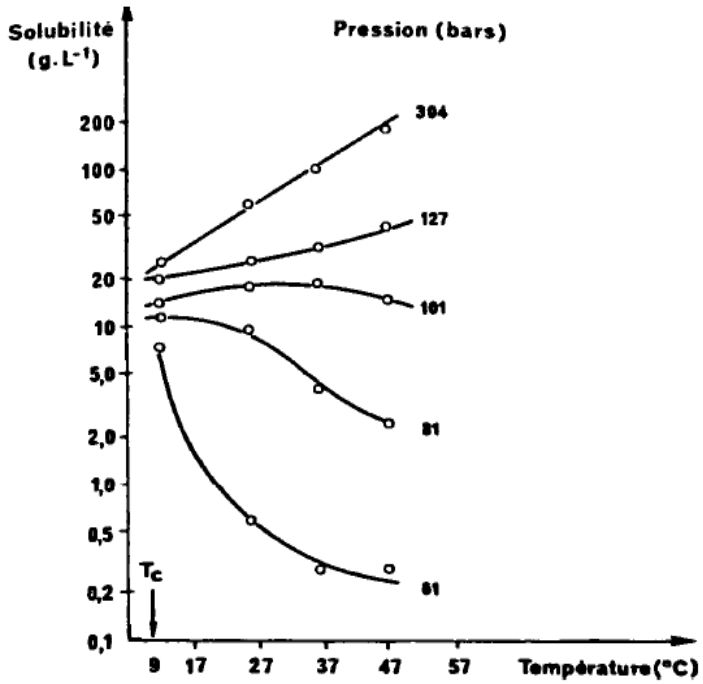


Figure I.1.6 : Evolution de la solubilité du naphtalène dans l'éthylène en fonction de la température et de la pression.

Ainsi, la théorie de Chrastil montre bien que la masse volumique est la variable pertinente pour étudier l'évolution de la solubilité. Elle confirme en effet qu'une augmentation de la masse volumique du milieu est toujours accompagnée d'un accroissement de la solubilité. On peut constater cela sur la figure 5qui présente le diagramme de solubilité de la caféine dans le CO_2 SC en fonction de ρ **[**Varadarajan et Hartland, 1991**]** .On voit, de plus, que pour une même masse volumique, la solubilité est une fonction croissante de la température.

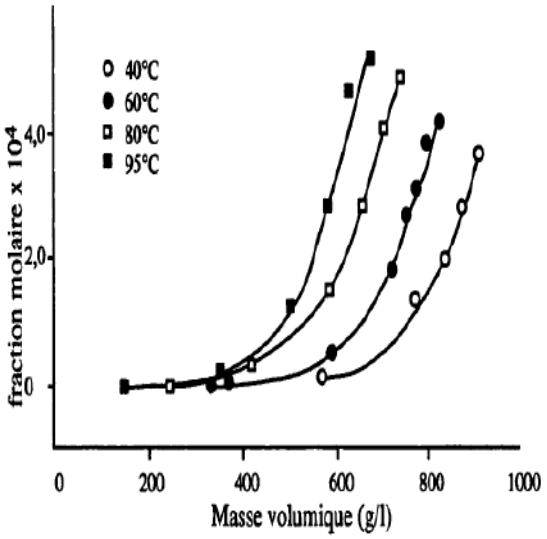


Figure I.1.7. Evolution de la solubilité de la caféine dans le CO_2 en fonction de la masse volumique et de la température.

I.1.9.2. Addition d'un Co-solvant

L'addition d'une faible quantité de Co-solvant permet d'améliorer considérablement la solubilité du soluté [Walsh et al, 1987].Ainsi, par exemple, la solubilité de l'acide salicylique dans le CO_2 55°C et 10 PMa, est augmentée de deux ordres de grandeur, uniquement par ajout de 3,5**%** de méthanol ou d'acétone [Guidial et al, 1993].des études expérimentales ont révélé que la densité locale autour de la molécule de soluté s'élevait et que son proche environnement était perturbé par addition de Co-solvant. Cette amélioration est également expliquée par l'existence d'interaction attractive dipôle-dipôle ou par la formation d'interactions spécifiques soluté-solvant et Co-solvant-solvant de type liaison hydrogène ou complexe à transfert de charge **[**Ekart et al, 1993**]**

I.1.10. Les revus critiques

La table II.1 représenté la majeure des travaux (2000 à 2014) de l'utilisation des modèles basés sur la densité du solvant pour la corrélation des données expérimentales de la solubilité de CO_2 dans les solides. C'est pourquoi il est fait souvent recours, dans ces travaux, aux modèles les plus simples, les plus connus et ceux qui nécessitent les mois de données de corps purs .En outré, chaque fois qu'un nouveau modèle est propose des comparaisons sont faites avec les modèles précédents. De ce fait le modèle de CH est le propose des comparaisons sont faites avec les modèles précédents. De ce fait le modèle de CH est le plus cite dans la littérature, suivi des modèles de MT et de BR. Il faut noter aussi que la majorité des systèmes étudiés concernent des produite pharmaceutiques.

Pour les études se corrélation de la solubilité de CO_2 dans les fluide supercritiques par les modèles semi empirique mentionnés dans le tableau I.3a, 3b, 3c d'une manière générale et en particulier les études explicitées plus haut, les conclusions sont à relever:

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 la condition de température et de pression, c'est pourquoi une errer globale moyenne n'est pas suffisante le 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 piot triple, l'enthalpie de fusion et le paramètre de solubilité sont d'une part non pratiques, à cause de non disponibilité de données expérimentales et précises d'un ou plusieurs de ces propriétés.

Tableau I.1.3a. Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X, Abdallah El Hadj.A,(2013)

Systèmes étudiés	Modèles utilisés	Référence
Ibuprophène	PR	Charoenchaitrakool et al. (2000)
Aromatiques polynucléaires (naphtalène, phénanthrène, pyrène, anthracène)	PR, SRK	Ashour et al. (2000)
Ketoprofène 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_2 supercritique	PR	Huang et al. (2001)
2,3-dimethylanilin 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, diazépame, codéine, atropine, et lorazepame	BR	Yamini et al. (2001)
Acide Férulique	CH	Sovova (2001)
Cholestérol et β-carotène	VDW, RK, PR, MMM, PT, PRM	Hartono et al. (2001)
Benzoïne, propyle 4-hydroxybenzoate et acide mandélique	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 Esmaeilzadeh (2002)
106 systèmes binaires	CH, dVA, YU, GO; JB	Jouyban et al. (2002)
Dérivés du nitrophénole	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, Biphenyle Acide Benzoïque, 2-Naphthole Acridine, Vanilline	PR	Skerget et al (2002)
Composés aromatiques	SAFT	Zhong et Yang (2002)
Bisacodyle, Methimazole, Methylparabène, et Iodoquinole	BR	Asghari-Khiavi et Yamini (2003)
Solides organiques à poids moléculaires élevés	PR, SRK	Derevich et Gromadskaya (2003)
Les 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, propranolole, et méthimazole	BR	Yamini et al. (2003)
Flurbiprofène	CH	Duarte et al. (2004)
Benzocaine, Benzoate de Métronidazole, et Naproxène	BR	Garmroodi et al. (2004)
16 systèmes de composés azoïques et dérivés de l'anthraquinone	CH, dVA, MT, BR, JB, FR	Ferri et al. (2004)
n-alcanes (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)

Tableau I.1.3b. Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X, Abdallah El Hadj.A,(2013)

Systèmes étudiés	Modèles utilisés	Référence
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, naphtalène, 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+cosolvant (diéthyle éther), acétaminophéne + cosolvant (éthanol)	PR	Wubbolts et al. (2004)
Pentachlorophenol et hexachlorobenzène	PR, SRK	Bezaze et Meniai (2005)
Naphtalène et acide benzoïque	RK, SRK, PR	Canas-Marın et al. (2005)
Spiroindolinonaphthoxazine colorant photochromique	CH, BR, MT, ZE PR, SRK	Coimbra et al. (2005)
Capsaicine	MT, PR	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-xylenol, acide benzoïque, acide salicylique, pyrocatechole, résorcinole, 2,5-xylenole protocatechuique, acide syringique, phénol, vanilline, acide *p*-anisique, 2-naphthole.	GCA	Fornari et al. (2005)
Intermédiaire racémique de paroxetine	CH	Bao et al. (2006)
4 Anti-inflammatoires non stéroïdiens (flurbiprofen, ketoprofen, naproxen et ibuprofen)	PR, SRK, PTV	Coimbra et al. (2006a)
Artemisinin	CH, BR, MT, PR SRK	Coimbra et al. (2006b)
Pyrazine et ces dérivées	PR	Shen et al. (2006)
Capsaicin	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(1,5naphthalediamine,4,4_-diaminodiphénylméthane,1,10décanediamine 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 Azélaique	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)

Tableau I.1.3c. 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
Acide *o*-phthaliqueet acide *p*-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)
Trioctylamine	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'anthraquinone	PR	Shamsipur et al. (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	Chen et al. (2009)
Climbazole et triclocarbane	PR	Park et al. (2009)
Caféine, cholestérol, uracile et érythromycine	PR avec 4 modifications du terme d'attraction	Bozorgmehr et Housaindokht (2009)
Alcane et alcène	SAFT	McCabi et al (2010)
tetrahydrocannabinol	Chrastile	Perrotin-Brunel (2010)
polymers	PC-PSAFT	Spyriony et al (2011)
Alcènes et alcynes	SAFT + equation d'etat cubique	Polishuk (2012)
Ferrocène and Acetylferrocène	MT	Kazemi et al (2012)
Alcanes nonpolaires	PC-PSAFT	Sadowski et Albers (2012)
Diamines(1,5-naphthalediamine,4,4_-diaminodiphénylméthane,1,10décanediamine et 1,12-dodécanediamine)	CH, MT, PR	Khimeche et al. (2013)
Vanillines	CH	Knez et al. (2013)
Bisacodyl,Carbamazepine,Codeine Diazepam	PR, SRK	Li et al. (2013)
Choline chloride, Benzyltriphenylphosphonium chloride, n-Butyltriphenylphosphonium bromide, Tetra Butyl Ammonium Bromide	PR	Emad Aliet.(2014)
Ethylene Ierephthalate	NELF	Matteo Minelli.(2014)
N-methyl-2-pyrolidme pyrolidone	PR-EOS	Bohloul.M.R et al.(2014)
Naphthalene	PR	Yoshihiro Bikebayashi et al.(2014)

I.1.11. Conclusion

Les milieux FSC présentent donc de nombreux avantages pour réaliser des réactions chimiques et des transformations physiques, limitées à l'état liquide ou gazeux.

- on peut ajuster la solubilité du soluté et sélective du milieu, par variation des conditions opératoires (pression, température, addition de consolant).
- le transfert de matière est favorisé par de fortes diffusivités et de faibles viscosités, caractéristiques du FSC.
- Enfin, Il est possible dans certains cas, par simple détente, de récupérer un soluté complètement sec.

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

Alors que la modélisation des équilibres des phases à pressions élevées par les équations d'état continue d'être l'approche la plus adoptée ,quoique complexe ,parfois laborieuse en termes de calcul numérique itératif.

Les procédés utilisant la haute pression, tels que la technologie des fluides supercritiques et la récupération assistée du gaz et pétrole.

III.1. Introduction

Dans ce travail les données expérimentales de la solubilité de CO_2 dans les fluides supercritiques ont été corrélées en utilisant une méthode combinée entre Réseaux de Neurones Artificiel et Particle Swarm Optimization(PSO). L'algorithme utilisé pour l'élaboration des programmes de calcul sur MATLAB ainsi que les résultats de calcul et leurs interprétations sont présentées dans cette partie.

III.2. Partie théorique

La solubilité de CO_2 dans les liquides incolore et inflammable dimethylsulfoxide, 1-propyle-3-dimethymidazolium bis a été mesurée par skokouhi mohammad(2004) et zhou lingyun et al 2013. Les donnes expérimentales ont été prises à quatre températures 313.15, 323.15, 333.15 et 353.15 K et dans de pression allant de 0.091 à 25.06 bar. Les données expérimentales ont été prises à trois températures 303.15 ,313.15 et 323.15 K et dans un domaine de pression allant de 0.899 à 5.045 bar.

Tableau III.1a. La formule et la structure chimique des composés utilisent dans la base de données.

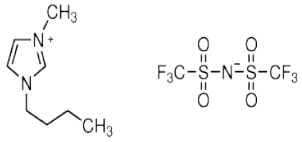
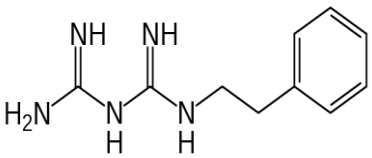
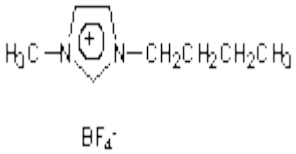
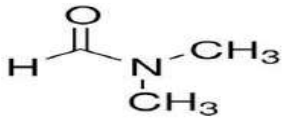
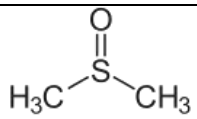
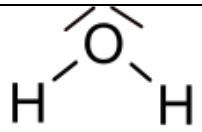
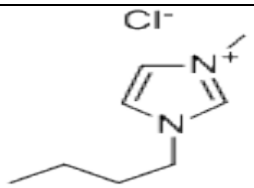
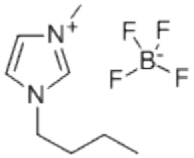
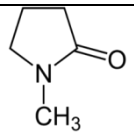
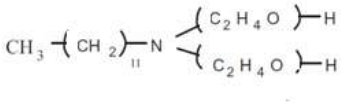
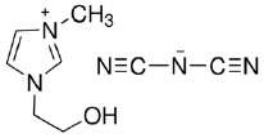
Composés	Formules chimiques	Structures chimiques	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
1-butyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium	$C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2$		419.36
S1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide	$C_{10}H_{15}N_5$		205.26
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	$[C_8H_{15}N_2]+BF^{4-}$		226.02
chlorure de sodium	NaCL		58.5

Tableau III.1b. La formule et la structure chimique des composés utilisent dans la base de données (suite).

Composés	Formules chimiques	Structures chimiques	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
Dimethylformamide	C_3H_7NO		73.09
Dimethylsulfoxide	C_2H_6OS		78.13
Eau	H_2O		18
1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	$C_8H_{15}ClN_2$		236.29
1-n-buliyl-3-methylimida-zolium heptafluorobuyrate	$C_8H_{15}BF_4N_2$		284.18
N-methyl-2 pyrrolidone	C_5H_9NO		99.13
polyoxyethylene ethers	$C_{16}H_{35}NO_2$		105.14
1-(2-hydroxyethyl)-3methyl-imidazolium dicyanamide	$C_8H_{11}N_5O$		193.20

III.2.1. L'algorithme de l'ajustement des paramètres :

Un algorithme qui calcule la solubilité de CO_2 dans les FSC a été implémenté en un programme MATLAB qui comporte les étapes suivantes :

1. La lecture des donnes expérimentales qui sont présenté dans des fichiers Excel qui contient les valeurs expérimentales, la température et la température critique (K), la pression et la pression critique (Bar), la facteur acentrique et la solubilité en fraction molaire de chaque composé.

2. Le calcul de la fonction objective, plus précisément la valeur de l'erreur absolue relative moyenne, utilisant une fonction qui comporte les solubilités expérimentales et les solubilités calculées par le modèle considéré.
3. Illustration des resultants dans un graphe de regression linéaire de la solubilité expérimentale en fonction de la solubilité calculée pour tous les points de la base de données du composé étudié.
4. Les étapes 1 à 4 sont réalisées pour les 12 composés de la base de données.

III.2.2. Modélisation les équilibres des phases par RNA

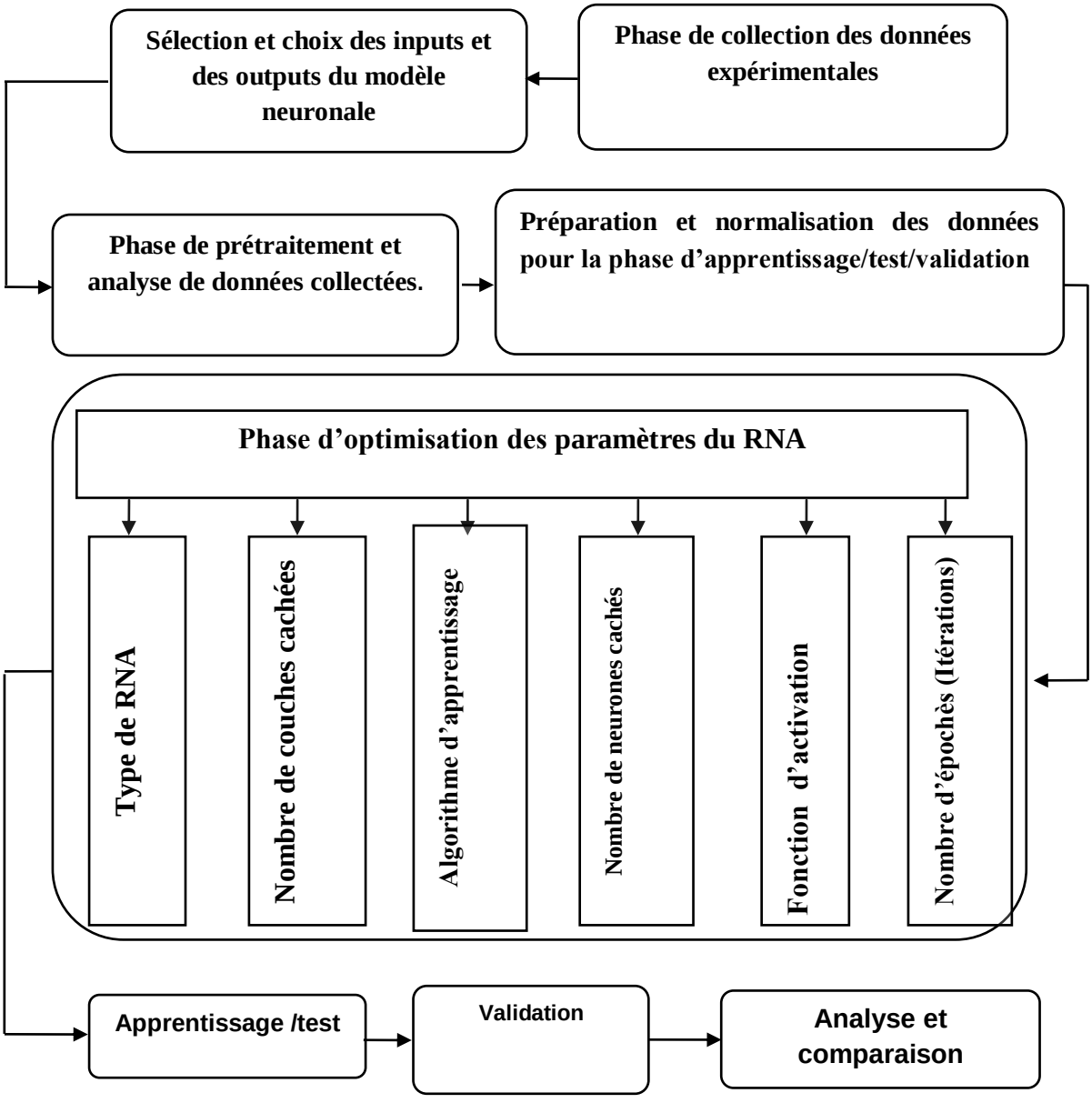


Figure III.1. Etapes de la procédure de modélisation de l'équilibre de phases

III.2.3. Modélisation de système CO_2-FSC

Pour pouvoir représenter les 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. Le tableau III.2 représenté les propriétés critiques des composes utilisés dons ce travail.

Tableau III.2. Les propriétés critiques des composes utilisées dans ce travail.

Composés	T_c(k)	P_c (bar)	W	Référence
1-butyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium	898,8[a]	39 ,71[a]	0,951[c]	Ce travail
1-butyl-3-methylimidazolium	895[a]	37,7[a]	0,830[c]	Ce travail
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	977[a]	45,5[a]	1,12[c]	Ce travail
chlorure de sodium	650,34[a]	41,2[a]	0,91[c]	Ce travail
Dimethylformamide	643,15	43,57	0,95[c]	Shokouhi et al, 2014
Dimethylsulfoxide	726,00	56,6	1,2[c]	Shokouhi et al, 2014
Eau	647	2210	0,225	Mao Shide et al, 2013
1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	995,86[a]	47,4[a]	1,2	Ce travail
1-n-buliyl-3-methylimida-zolium heptafluorobuyrate	1000,56[a]	52,2[a]	1,4	Ce travail
N-methyl-2 pyrrolidone	724	47,8	1,2	Bohloul et al, 2014
polyoxyethylene ethers	998,86[a]	48,6[a]	1,12[c]	Ce travail
1-(2-hydroxyethyl)-3methyl-imidazolium dicyanamide	781,2[a]	43,47[a]	0,98[c]	Ce travail

[a] Estimé par la méthode de Gani.

[C] Estimé par l'expression de Lee-Kesles.

III.2.3.1 Modélisation par réseaux de neurones artificiels

III.2.3.1.1. Recueil et sélection des données

Les données expérimentales de la solubilité de CO_2 dans les FSC 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 (FSC) soluble dans un volume de solution en équilibre avec le soluté soit en fraction molaire du soluté. Il faut notre que les valeurs de la solubilité sont très faibles lorsqu'elles sont exprimées en fraction molaire. Les données supplémentaires qui vont permettre le groupement des composés en un seul modèle neuronal sont la température critique, la pression critique et le facteur acentrique des FSC.

En ce qui concerne le partage de base des données expérimentales, il n'y a pas de règle pour le déterminer de manière quantitative. Il résulte souvent d'un compromis tenant compte des données dont on dispose (figure III.2).

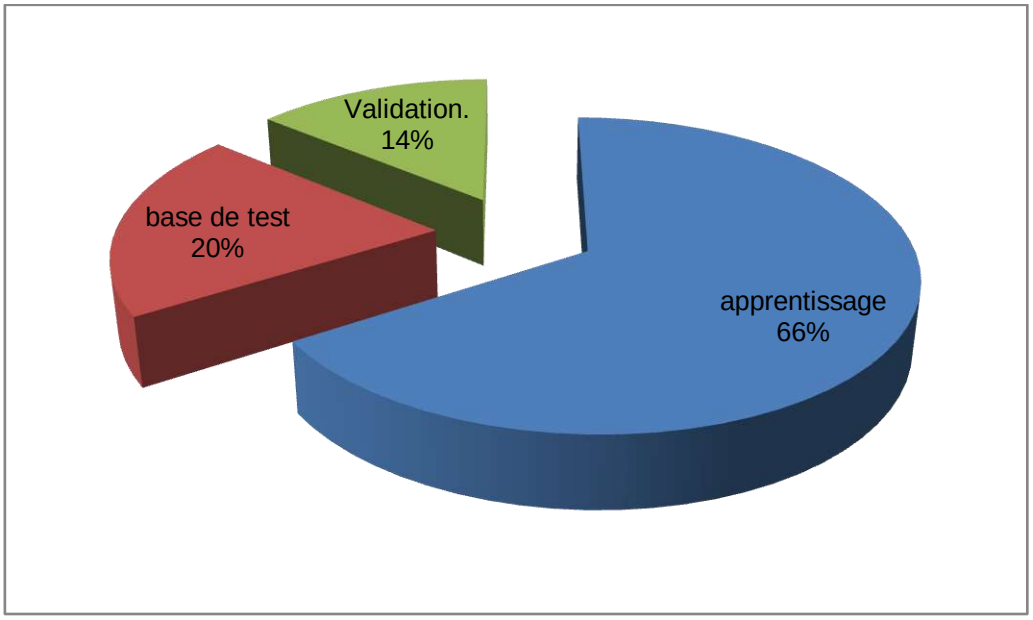


Figure III.2. Pourcentage de partage de la base de données

La figure III.3 donnée architecteur de modèle neuronale optimise où il contient 5 neurones dans couche entre, 10 neurones dans couche cachée et un neurone dans la couche sortie

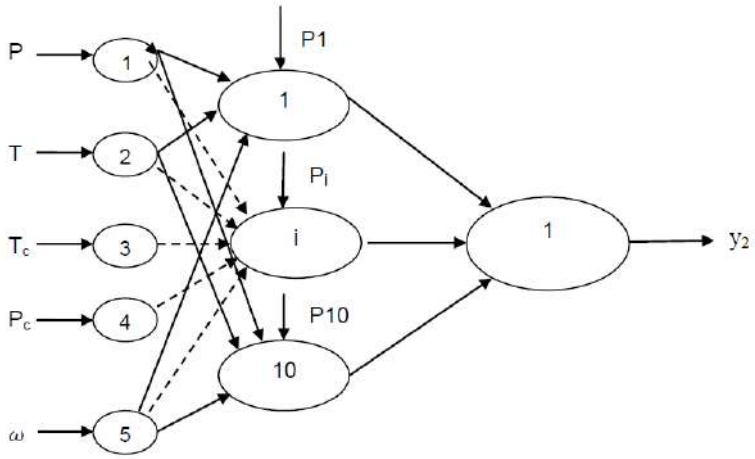


Figure III.3. Architecteur pour le réseau de neurones multicouches optimal

III.2.4. Normalisation

Les données expérimentales des variables sélectionnées ont été normalisées par l'équation de normalisation suivante :

$$Valeur\ normalisée = \frac{2(Valeur\ \ réelle - Minimum\ )}{Maximum\ - Minimum} - 1 \qquad \text{(III.1)}$$

La fonction ***premnmx*** de MATLAB réalise la normalisation selon l'équation III.1, la fonction de dénormalisation est réalisée par la fonction ***postmumx*** .Le tableau III.3 donne les minimums et les maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des entrées et des sorties de RNA.

Tableau III.3. Minimums et maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données

	P (bar)	T(K)	P_C (bar)	T_C (K)	w	Y_2
μ	1500	723.15	2211	1000.56	1.4	39.4361
ρ	0.091	273.15	37.7	643.15	0.225	0.0002

III.2.5. Choix des paramètres du réseau et apprentissage

La figure III .3 montre le choix des variables d'entrée et de sortie du perceptron multicouches sélectionnées pour la modélisation neuronale des mélanges de CO_2–FSC.

La base des données constituée de 634 points expérimentaux, est divisée en trois ensembles bien distribués sur l'espace de données, le premier de 423 points pour l'apprentissage et le deuxième de 122 points pour la validation et 89 pour le test .Après la phase d'optimisation, un modèle neuronale est obtenu ayant la topologie résumée dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Structure du RNA optimisé pour les systèmes CO_2-FSC

Type de réseau	Feedforwared backpropagation : *newff*	
Couches	Nombre de neurones	Fonction d'activation
Couche d'entrée	5	---
1ére couchée	10	Logarithmic Sigmoid : *logsig*
Couche de sortie	1	Linéaire : purelin
Algorithme d'apprentissage	Optimisation par essaim particulaire : *trainpso*	

III.3. Résultat et discussion

Dans cette partie, une méthode basée sur les réseaux de neurones artificiels et l'algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO) a été appliquée pour concevoir un modèle qui peut prédire avec précision la solubilité de CO_2 dans 12 fluides supercritiques et la comparaison est effectuée en terme ERAM donnée par l'équation (III-2).

$$ERAM(\%) = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{y_2^{exp} - y_2^{cal}}{y_2^{exp}}\right| \qquad \text{(III.2)}$$

La première comparaison en termes d'erreur relativite absolue moyenne entre la solubilité estimée par le modèle optimisé RNSO-PSO et celle estimée par un modèle semi-empirique et des équations d'état PR et RK par rapport à la solubilité expérimentale (tableau III.5).

Tableau III.5. Comparaison en termes d'erreur relative moyenne (AARD(%)) entre la solubilité des solutés prédite par le RNSO et celle obtenue par un modèle modèle semi- empirique et des équations d'état PR et RK.

composés	AARD(%)			
	RNSO-PSO	PR	PK	Modèle semi-empirique
1-butyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium	2,00			
1-butyl-3-methylimidazolium	2,20			
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	2,50			
chlorure de sodium	2,50			
dimethylformamide	1,00			
dimethylsulfoxide	0,90		1,5	
Eau	1,50		2,05	
1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	2,10			
1-n-buliyl-3-methylimida-zolium heptafluorobuyrate	0,90			1.11
N-methyl-2 pyrrolidone	1,00	2,02		
polyoxyethylene ethers	2,60			
1-(2-hydroxyethyl)-3methyl-imidazolium dicyanamide	3,40			
Total	**1,88**			

Le tableau III.5 montre que le modèle PRSO-PSO donne la plus petite de l'erreur AARD en comparaison avec les équation d'état cubiques PR et RK par rapport au données expérimentales et ce pour chaque composés ce qui prouve une fois encore la capacité prédictive d'une part de modèle conçu et les d'autre part des capacité de généralisation pour les systèmes traités dans les températures et pressions considérées .

La représentation graphique entre la sortie désirée et celle estimée par le modèle conçu (RNSO-PSO) est réalisée par la fonction ***(postreg. Matleb),*** donnant ainsi un coefficient de corrélation proche de 1(R=0,98).

La courbe de régression linéaire de la sortie du RNA-PSO avec la cible est visualisée dans la figure III.1. 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 et celle expérimentale.

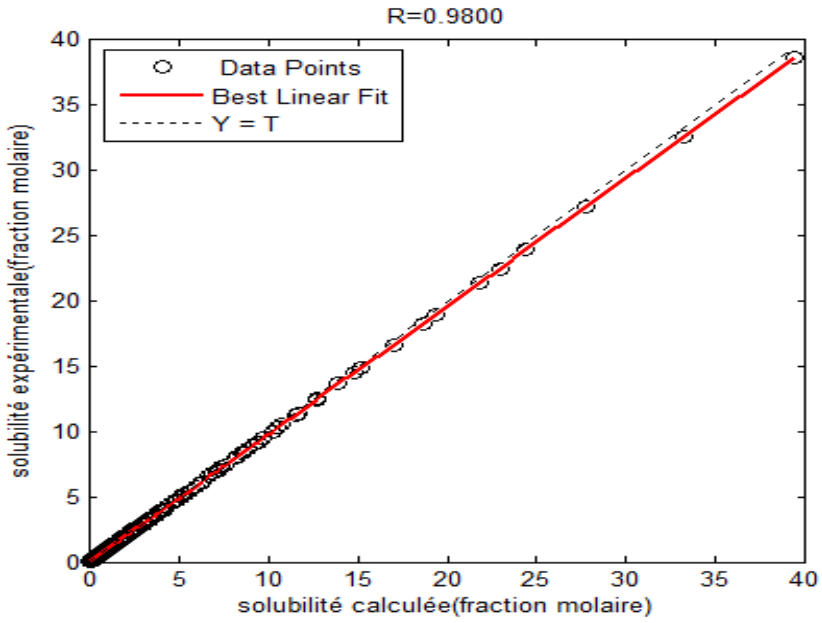


Figure III.4. Régression de valeur de la solubilité calculée en fonction de celle expérimentale

Les résultats de la comparaison entre le RNA-PSO et l'équation d'état PR-EOS par rapport aux données expérimentales, en termes d'erreur relative absolue moyenne (AARD(%)), sont présentés sur l'histogramme de figure III.4 pour le composé N-methyl-2-pyrrolidone. Ce résultat indique que les déviations de prédictions obtenues par le modèle optimisé sont nettement plus faibles, ce qui confirme la robustesse du modèle établi.

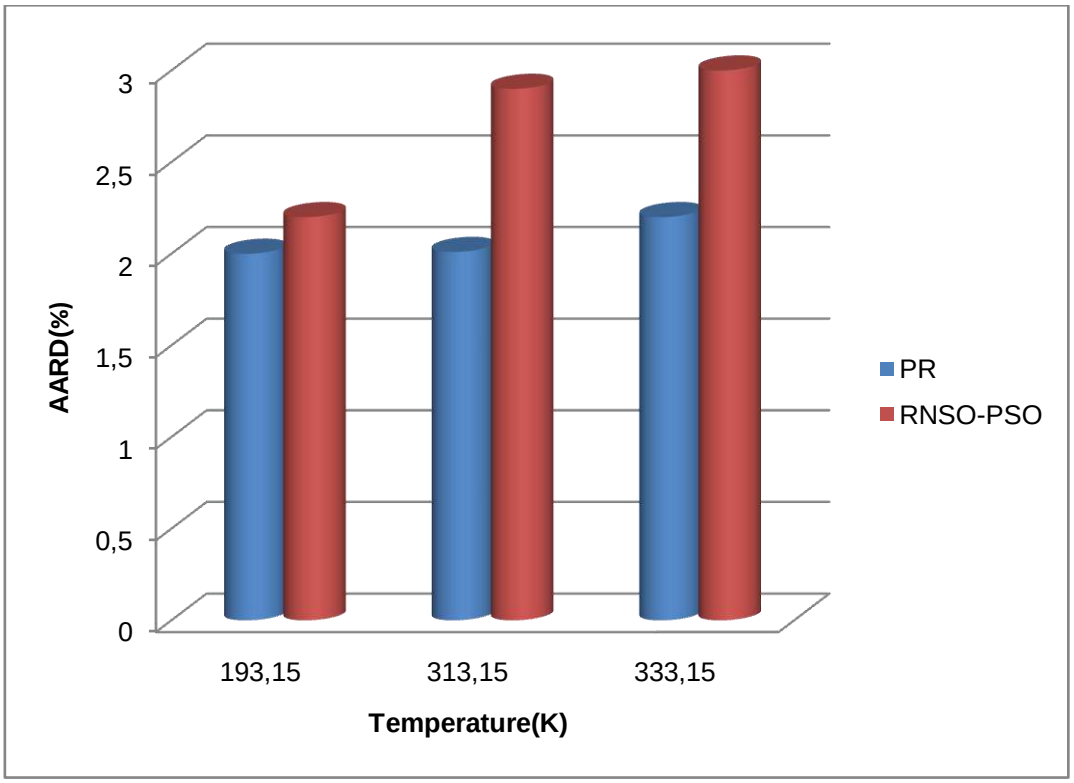


Figure III.5. Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNSO et l'équation d'état PR par rapport à la solubilité expérimentale pour la N-methyl-2-pyrrolidone.

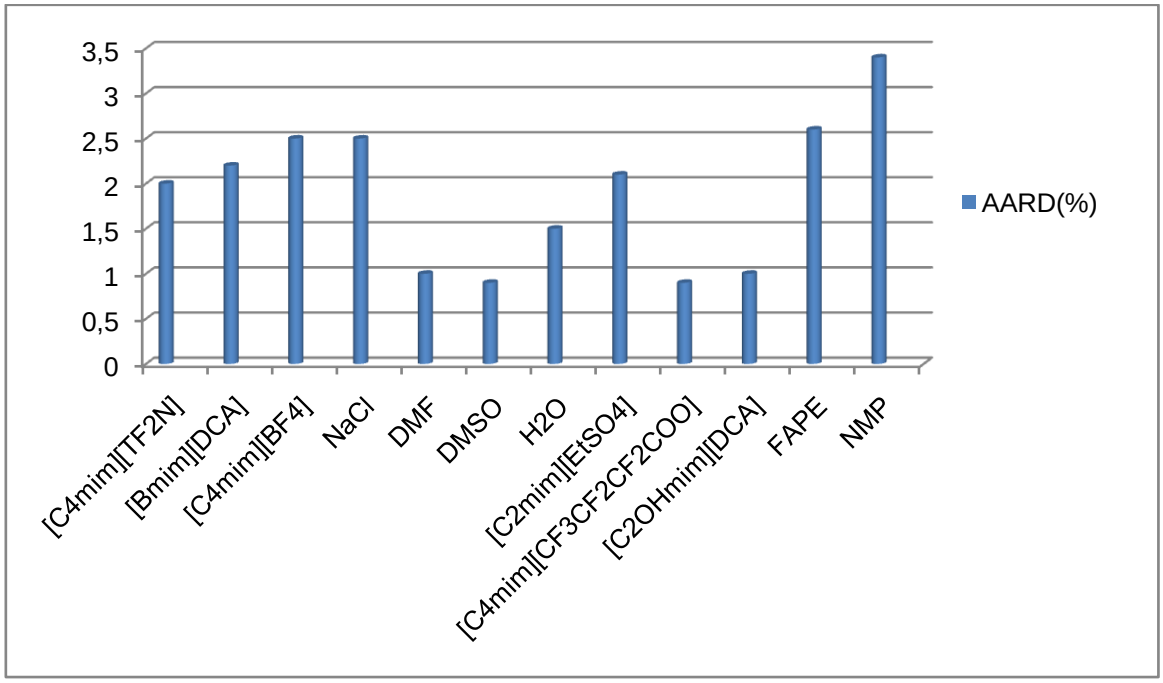


Figure III.6. Erreur relative (AARD(%)) pour 12 composées

Une autre forme de comparaison entre la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNA-PSO pour les composés suivent : NACL, H_2O, Dimethylformamide, dimethylsulfoxide, polyoxyethylene ethers, 1-(2-hydroxyethyl)-3methyl-imidazolium dicyanamide et 1-n-buliyl-3-methylimida-zolium heptafluorobuyrate à différents points de température (298.15 à 523.15 K) en a utilisé des symboles pleins pour la solubilité calculé par la modèl de RNSO-PSO et des symboles vides pour la solubilité expérimental en remarque que les points de solubilité calculé est presque identique

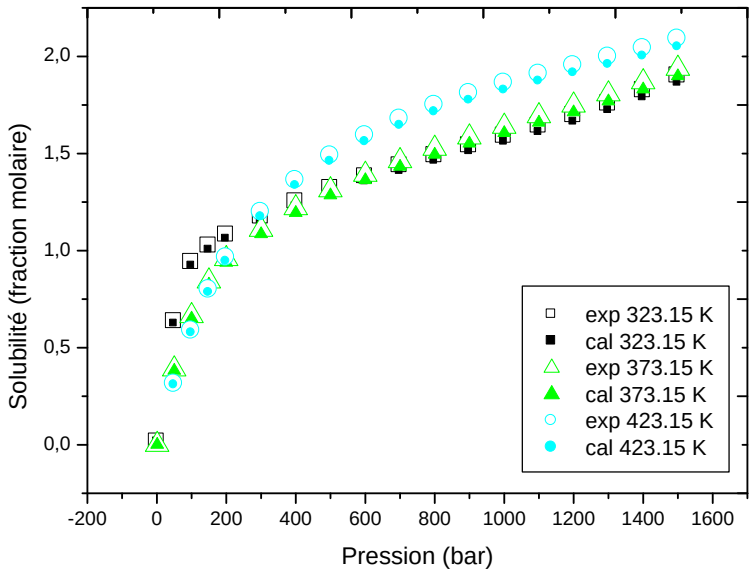


Figure III.7a. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans NaCl à différentes températures.

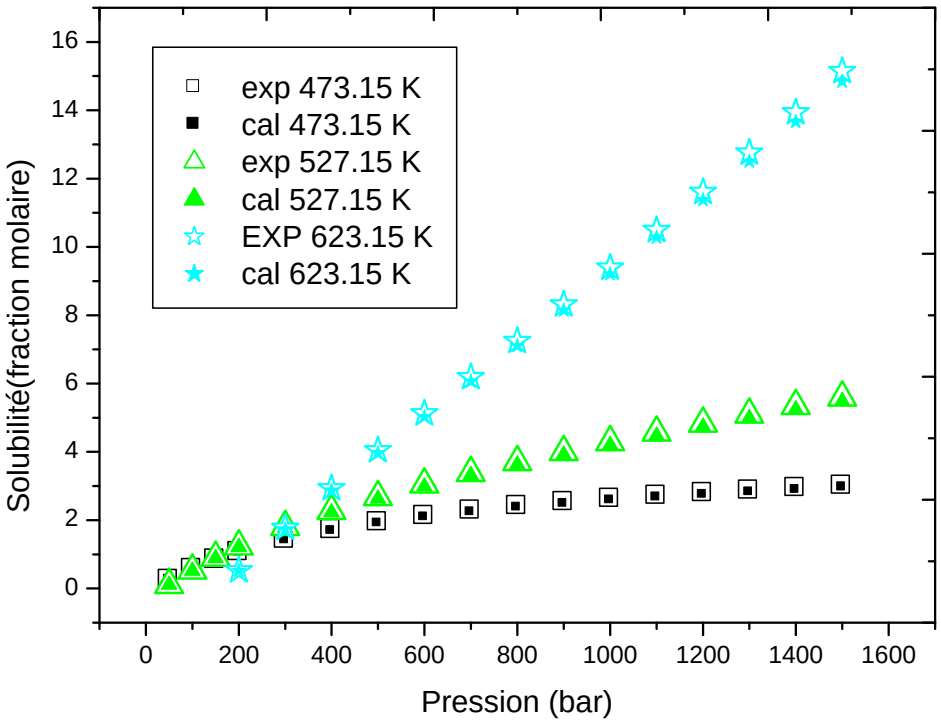


Figure III.7b. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans NaCl à différentes températures.

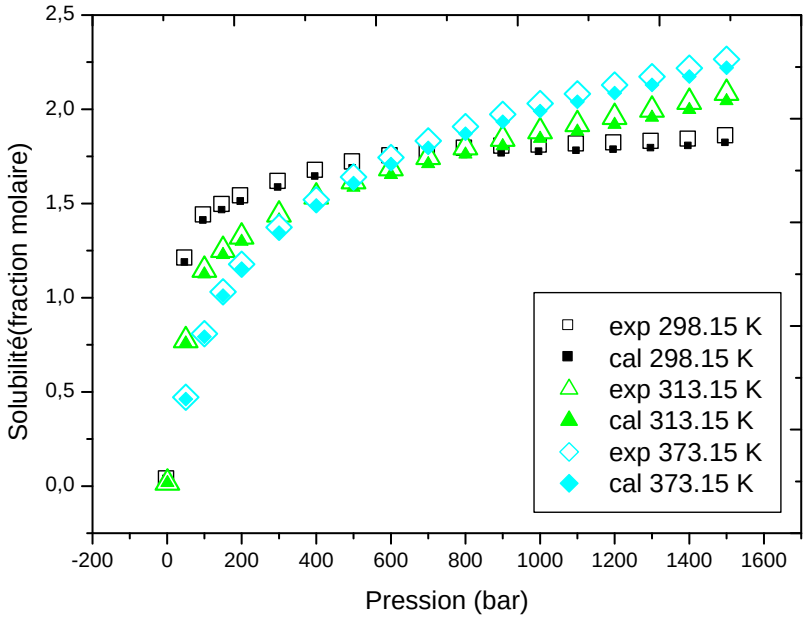


Figure III.8a. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans H_2o à différentes températures.

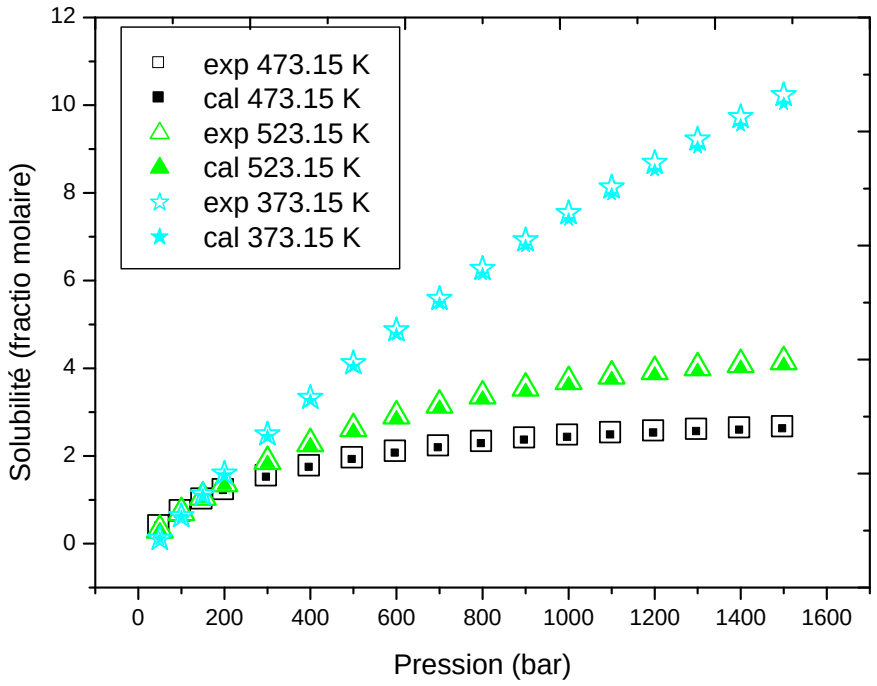


Figure III.8b. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans H_2o à différentes températures.

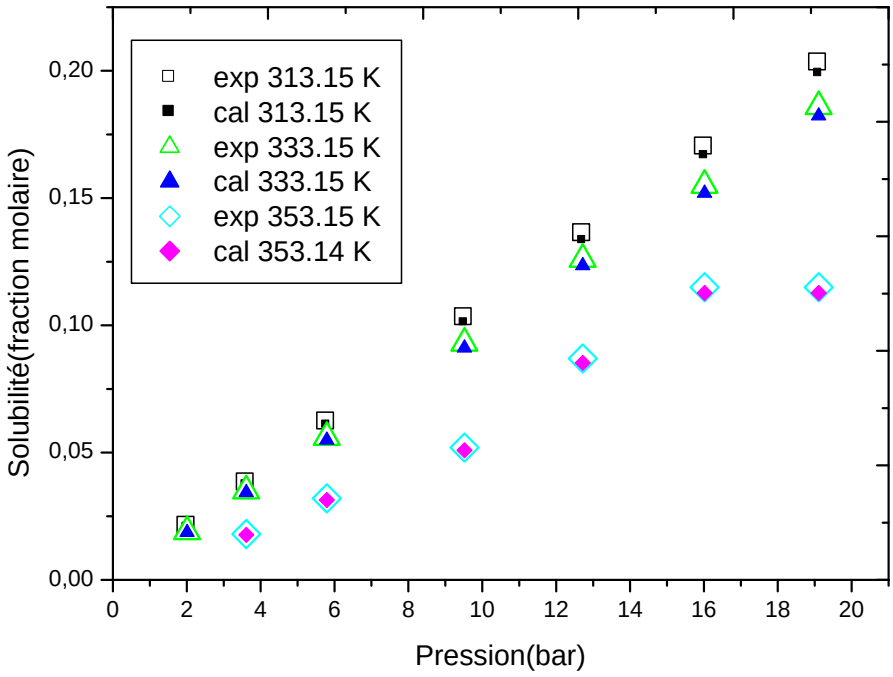


Figure III.9. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans MDF à différentes températures.

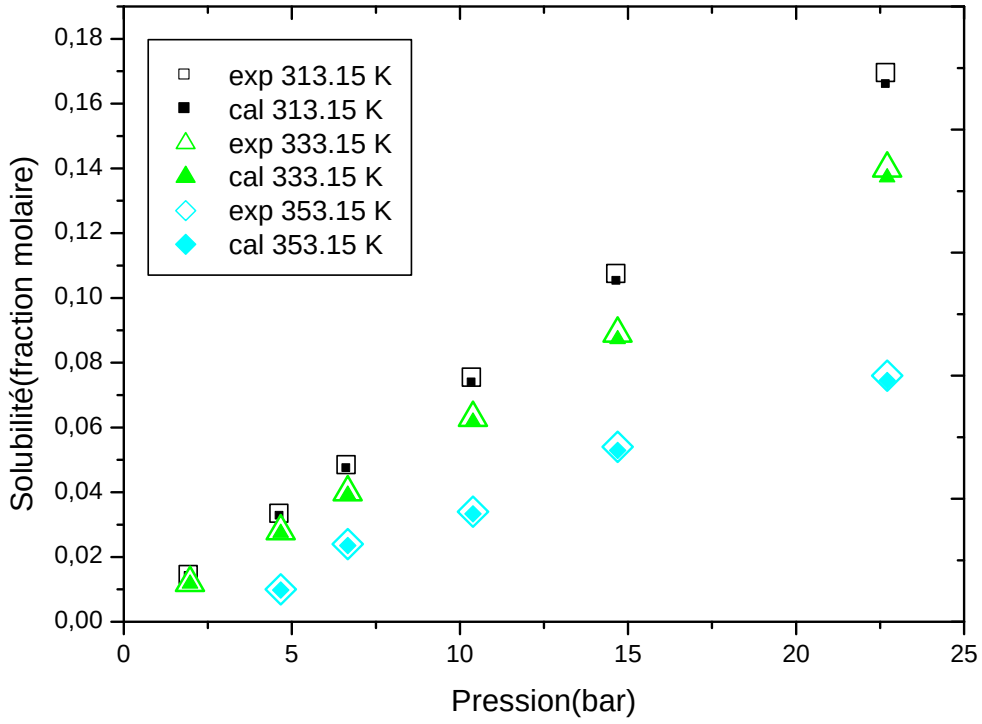


Figure III.10. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans DMSO à différentes températures.

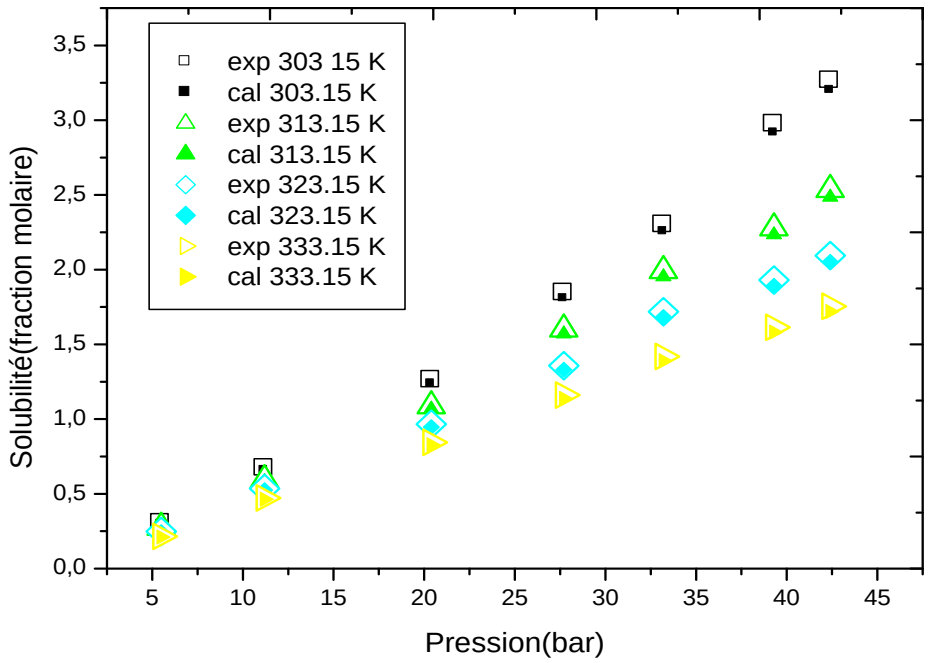


Figure III.11. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans [C4mim][CF3CF2CF2COO] à différentes températures

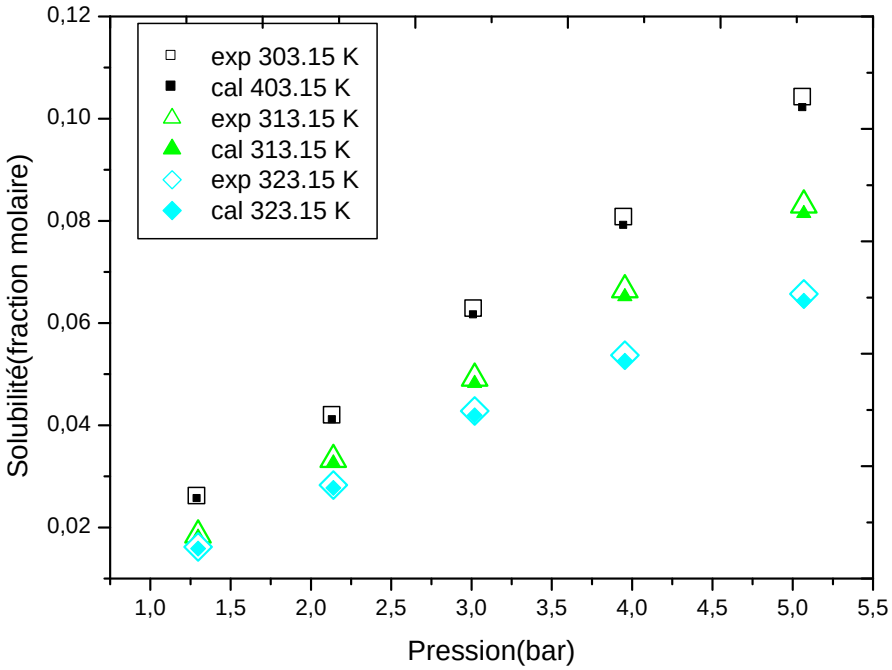


Figure III.12. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans polyoxyethylene ethers à différentes températures.

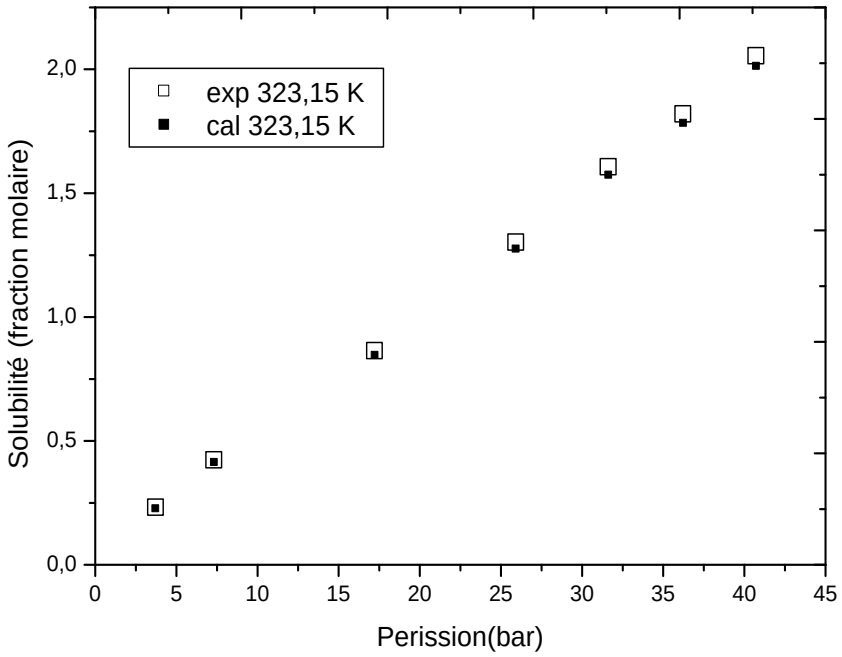


Figure III.13. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans [C4mim][TF2N] à différentes températures.

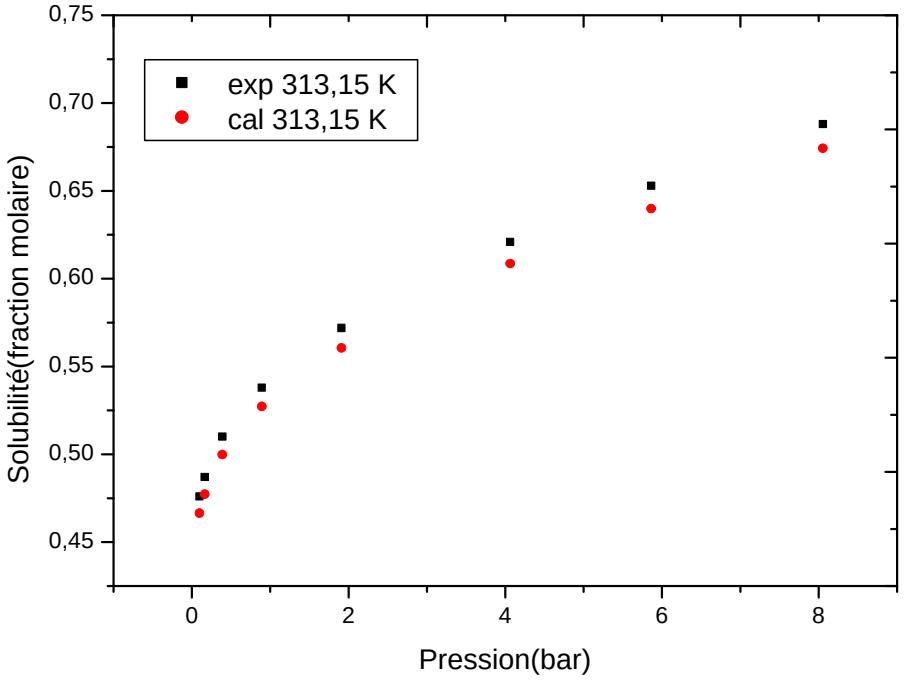


Figure III.14. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans [Bmim][DCA] à différentes températures.

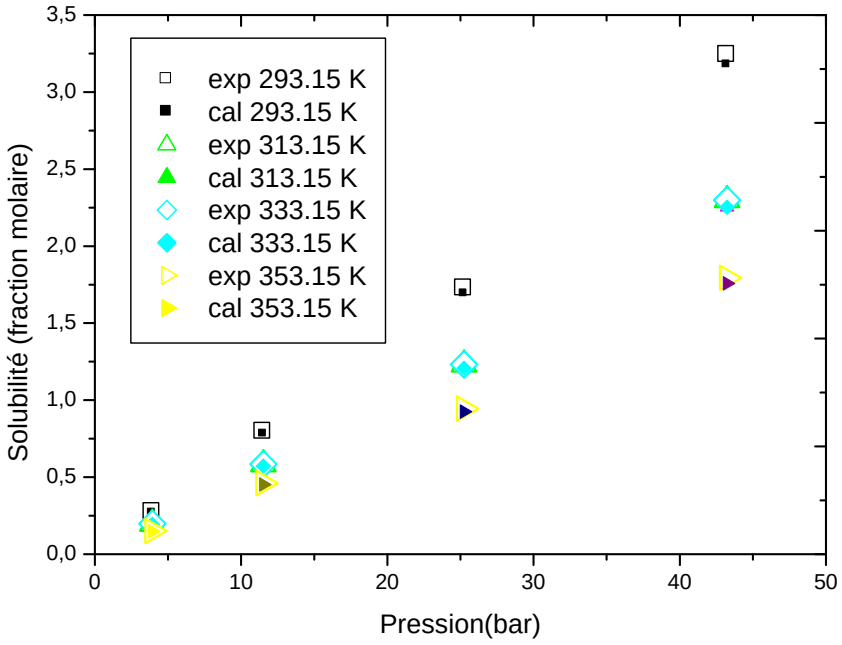


Figure III.15. Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNSO-PSO de CO_2 dans [C2mim][EtSO4] à différentes températures .

Les figures III.7a - III.15 montrent une excellente concordance entre les données expérimentales tirées de la littérature (représentées par l'objets vides) et la solubilité estimée par RNA-PSO pour les deux composés (représentées par l'objets pleins).

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre une méthode combinée basée sur les réseaux de neurones artificiels (RNA) et algorithme d'optimisation par essaim particulaires (PSO) a été utilisée pour l'estimation de la solubilité de CO_2 dans les FSC.la méthode d'évaluation de la performance du RNA-PSO a été décrite sous forme de calcul de vecteur du meilleur ajustement linéaire entre les données expérimentales de la solubilité et celles calculées par le RNA-PSO optimisé, et sous forme de calcul d'erreur ou de déviation des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales et comparaison de ces erreurs avec celles obtenues par les autres méthodes de modélisation de la solubilité de CO_2 dans les FSC et les équation d'état.

Pour tous les systèmes étudies la qualité de corrélation des données de solubilités expérimentales de modèle conçu (RNA-PSO) est largement la meilleure. De plus l'algorithme PSO peut être utilisé pour l'apprentissage de réseau de neurones et l'optimisation de procédure non linéaire avec beaucoup d'avantage en termes de précision et rapidité par rapport aux algorithmes d'apprentissage classiques. La procédure de regroupement des données de solubilité de CO_2 dans le fluide supercritique dans un seul modèle s'avère plus efficace en termes de généralisation et précision où l'erreur relative moyenne absolue globale (AARD) obtenue n'excède pas le 1,88%.

II.1. Introduction

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

II.2. Modélisation par les modèles semi-empirique :

II.2.1. modèle de Chrastil

Le modèle de Chrastil (1982) (CH), est le premier modèle basé sur la densité du solvant 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.

$$\text{Ln } y_2 = a_0 + a_1 \ln\rho_1 + \frac{a_2}{T} \qquad \text{(II-1)}$$

Y_2 est la solubilité en fraction molaire du soluté solide, $\rho_1$est la densité du solvant supercritique, Test la température absolue, a_0, a_1et a_2 sont les paramètres ajustable 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 ($\Delta H_{totale} = -a_2 \text{R}$).

II.2.2. modèle de Bartle et al

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 existes entre le facteur d'amélioration d la solubilité (E) du soluté dissous et la densité du solvant comme suit :

$$\text{Ln E} = k_0 + k_1 \rho_1 \qquad \text{(II-2)}$$

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

$$\text{E} = y_2 \text{ P} / P_2^{sub} \qquad \text{(II-3)}$$

Où P_2^{sub} est la pression de sublimation du solide. Les paramètres k_0 et k_1 du modèle sont obtenus par régression des données expérimentales.

II.2.3. modèle de Mendez-Santiago et Teja

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

$$T \ln E = A + B\rho_1 \quad \text{(II-4)}$$

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

$$T \ln E = -[A + B(\rho_1 - \rho_{c,1})] + \frac{V_2 (P - P_2^{sub})}{R} - T \ln \varphi_1 \quad \text{(II-5)}$$

Où $\rho_{c,1}$ est la densité critique du solvant, V_2 est le volume molaire du soluté solide et φ_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. Mendez-Santiago et Teja ont constaté la dominance du premier terme et ils ont montré que les constante 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 (II-4). 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 Mendez-Santiago et Teja n'ont signalé aucune limite supérieure pour la densité dans l'Eq. (II-5) en termes de comportement linéaire, ils ont noté une limite pour les faibles densités égale environ à 0.5 de la densité critique du solvant. Dans beaucoup de cas, la pression de sublimation du solide n'est pas disponible, pour cela Mendez-Santiago et Teja (1990) ont proposé une autre équation pour les cas ou 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 :

$$T \ln y_2 P = A` + B`\rho_1 + C`T \quad \text{(II-6)}$$

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

II.2.4. Modèle de Jouyban et al

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 que : (a) la relation non linéaire entre le logarithme de la solubilité et de la pression en conditions isothermes, (b) la relation non linéaire entre le logarithme de la solubilité et de 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 constations :

$$\ln y_2 = M_0 + M_1 \mathrm{P} + M_2 P^2 + M_3 \mathrm{PT} + M_4 \frac{T}{P} + M_5 \ln \rho_1 \quad \text{(II-7)}$$

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

II.2.5. Modèle de sparks et al

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 corréler 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 modèle 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 ou 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

$$c_2^* = \rho_{r,1}^{(a_0 + a_1 \rho_{r,1} + a_2 \rho_{r,1}^2)} \; exp^{(b_0 + \frac{b_1}{T_r} + \frac{b_2}{T_r^2})} \quad \text{(II-8)}$$

$$\text{Avec} \quad c_2^* = \frac{c_2}{\rho_{c,1}} \; ; \; \rho_{r,1} = \frac{\rho_1}{\rho_{c,1}} \; ; \; T_{r} = \frac{T}{T_{c,1}} \quad \text{(II-9)}$$

a_0, a_1, a_2, b_0, b_1et b_2 sont les paramètre 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.

II.3. Modèles des équations d'état

II.3.1. Equation d'état cubique

Une équation d'état exprime mathématiquement la relation entre la pression, la température et le volume molaire d'un système donné, afin de décrire des propriétés thermodynamiques des fluides ainsi que la prédiction des équilibres de phases. Il existe une très grande variété d'équations d'état, dont la plupart sont applicables dans des conditions précises et pour des composés particuliers, mais principalement elles peuvent être classées selon les trois catégories distinctes suivantes:

- Equations d'état du type du Viril qui sont les plus simples et qui représentent des déviations assez modestes, par rapport à l'idéalité de la phase vapeur;
- Les équations d'état cubiques qui représentent raisonnablement bien le comportement des phases liquide et vapeur pour les systèmes faisant intervenir des molécules non polaires, pour des intervalles de température et de pression assez limités. Cependant elles sont assez simples à manipuler mathématiquement;
- Les équations d'état applicables pour de larges intervalles de température et de pression: elles sont du type de Lee-Kesler qui est une version assez générale de celles du type de Benedict-Webb-Rubbin (BWR). Elles sont assez complexes à manipuler numériquement.

II.3.1.1. Equation de van der Waals

La première équation prétendant représenter la phase gaz et liquide a été proposée par van der Waals (J. D. Van der Waals 1873). Elle exprime la pression interne de la façon suivante :

$$\pi = \frac{a}{v^2} \qquad \text{(II-10)}$$

Finalement, l'équation d'état de van der Waals s'écrit :

$$(P+\frac{a}{v^2})(v-b)=RT \qquad \text{(II-11)}$$

Les paramètres a et b de cette équation dépendent de la température et de la pression critique et sont donnés par les relations suivantes :

$$a=\frac{27}{64}\frac{R^2T^2}{P_C} \qquad b=\frac{1}{8}\frac{RT_C}{P_C} \qquad \text{(II-12)}$$

Cependant, l'équation de van der Waals, décrit mieux la phase gaz que la phase liquide et le facteur de compressibilité critique calculé, 0,375, est surestimé en comparaison aux valeurs expérimentales qui sont en général inférieures à 0,3.

Plusieurs modifications ont été apportées à cette équation pour palier à ces problèmes. Les équations les plus utilisées sont celles de Soave-Redlich Kwong, de Peng Robinson et plus récemment celle de Patel Teja. (Thiam 2007)

II.3.1.2. L'équation de Soave-Redlich Kwong (SRK)

Cette équation est une modification de l'équation de van der Waals à travers une modification du paramètre d'attraction. Ce paramètre devient, dépendant de la température et du facteur acentrique ω, pour mieux prédire les calculs de pression de vapeur saturante. En 1949, Redlich et Kwong (Redlich & Kwong 1949) ont proposé une première modification. En 1972, Soave (Soave

1972) a modifié l'expression du terme attractif, en faisant intervenir une fonction dépendant de la température. L'équation de Soave-Redlich Kwong s'écrit :

$$P=\frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \quad \text{(II-13)}$$

Ou $\bar{V}$est le volume molaire et a et b sont des coefficients dépendants de la nature du gaz et de la température :

$$a=0.42748\frac{R^2T_C^2}{P_C}\left[1+(0.480+1.574w-0.176w^2)\left(1+\sqrt{\frac{T}{T_C}}\right)\right]^2 \quad \text{(II-14)}$$

$$b=0.08664\frac{RT_C}{P_C} \quad \text{(II-15)}$$

T_c, P_c sont respectivement, la température critique et la pression critique et ω est le facteur acentrique (donnés dans la littérature).

II.3.1.3. L'équation de Peng Robinson (PR)

En 1976, Peng et Robinson (Peng & Robinson 1976) ont apporté une modification à l'équation de Redlich-Kwong, en modifiant aussi le paramètre d'attraction. L'équation proposée, permet une meilleure représentation des densités liquides et du facteur de compressibilité critique. Elle est recommandée pour les composés polaires et les hydrocarbures légers.

$$\left(P+\frac{a_c\,\alpha(T)}{v^2+2bv+b^2}\right)(V-b)=RT \quad \text{(II-16)}$$

Avec :

$$a_c=\Omega_a\frac{R^2T_C^2}{P_C} \quad b=\Omega_b\frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_b=0.07780 \quad \text{(II-17)}$$

$$\alpha(T_r)=[1+m(1+T_r^{0.5})]^2 \qquad m=0.37464+105422\omega-0.26992\omega^2 \quad \text{(II-18)}$$

II.3.2. Les règles de mélanges

Les équations d'état sont appliquées aux systèmes multi-constituants en employant des règles de mélange pour déterminer les paramètres de mélange. Les paramètres des équations d'état représentent les forces d'attraction et de répulsion entre les molécules. De ce fait ils doivent décrire les forces entre les molécules des différents composés constituant le mélange. Plusieurs auteurs ont développé des règles de mélange mais nous détaillerons ici les règles de van der Waals ou quadratiques qui restent les plus utilisées. Elles sont souvent suffisantes pour représenter un système où il n'y a pas d'interactions particulières.

$$a\alpha=\sum_i\sum_j z_iz_j\,(a\alpha)_{ij} \quad (a\alpha)_{ij}=(1-k_{ij})\sqrt{(a\alpha)_i(a\alpha)_j} \quad b=\sum_i z_ib_i \quad \text{(II-19)}$$

$$A=\sum_i z_iz_jA_{ij} \quad A_{ij}=(1-k_{ij})\sqrt{A_iA_j} \quad B=\sum_i z_iB_i \quad \text{(II-20)}$$

$$k_{ij}=k_{ji} \quad k_{ii}=0 \quad \text{(II-21)}$$

Les paramètres k_{ij} sont les paramètres ajustables dits paramètres d'interaction binaire.

Pour une équation d'état à 3 paramètres, Patel-Teja par exemple, proposent de calculer le troisième paramètre par l'expression suivante:

$$C=\sum_i z_ic_i \quad \text{(II-22)}$$

Les différentes équations d'état présentées dans cette partie, permettent de déterminer la fugacité des mélanges de gaz à partir des données propres aux corps purs (la température critique T_c, la pression critique P_c et le facteur ω) et des paramètres d'interaction binaires k_{ij}. Pour le CO_2-N_2, le mélange utilisé dans le cas de notre étude, l'interaction est considérée nulle $k_{ij}=0$.

II.3.2.1. Règles de mélange classiques

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

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{x_i x_j}(1-k_{ij}) \quad \text{(II-23)}$$

$$b_m = \frac{1}{2}\sum_i \sum_j x_i x_j (b_{ii}+b_{jj})(1-l_{ij}) \quad \text{(II-24)}$$

Où k_{ij} et l_{ij} sont les paramètres d'interaction binaire qui expriment les forces d'interaction exercées entre les différents types de particules i et j qui constituent le mélange. Même s'il existe des tentatives de prédiction de ces paramètres à partir des pseudos potentiels d'ionisation des corps purs (revue dans la thèse de Nguyen Huynh, 2008), ils doivent être régressés à partir de données expérimentales du binaire considéré. lij est pris égal à zéro, ce qui permet d'écrire le second coefficient sous la forme $b_m = \sum_i x_i b_{ii}$.

Les règles de mélange classiques ne s'appliquent qu'aux systèmes non polaires (même domaine d'application que les équations d'état dont elles dérivent) ou dans le cas des solutions présentant une légère déviation par rapport à l'idéalité et qui peuvent être décrits par la théorie de la solution régulière (Hildebrand et Scott, 1962). Cependant, la plupart des systèmes d'intérêt industriel sont des systèmes polaires ou présentent une importante déviation par rapport à l'idéalité. Dans ce cas, l'alternative principale à l'utilisation des équations d'état est l'utilisation de modèles de coefficient d'activité, hélas inapplicables à haute pression. Pourtant, les règles de mélanges complexes proposent une autre alternative que nous présentons maintenant.

II.3.3. Statistical Associating Fluid Theory SAFT

II.3.3.1. L'équation d'état SAFT

Chapman et al. (1989-1990) ont présenté une équation d'état pour modéliser les fluides associatifs appelée SAFT (Statistical Association Fluid Theory), basée sur la théorie de Wertheim. La description mathématique de l'équation SAFT est présentée dans les publications de Chapman et al (1989-1990), et aussi Huang et Radosz (1990-1991) qui a appliqué l'équation pour les fluides réels purs et leurs mélanges.

Economou (2002) et Müller et Gubbins (2001) ont publié des synthèses des principales versions de l'équation SAFT qui portaient sur des modifications précises pour l'amélioration et l'extension de l'équation pour des fluides plus complexes en comparant avec des résultats de la simulation moléculaire. La réussite de l'équation SAFT réside dans son fondement théorique basé sur la thermodynamique statistique tout en permettant une interprétation physique du système. Elle nous renseigne sur la façon dont les interactions se produisent dans le fluide et comment elles contrôlent

les propriétés macroscopiques à partir des paramètres moléculaires décrivant la structure de la molécule.

L'expression générale de l'équation SAFT décrit l'énergie résiduelle molaire d'Helmholtz comme une somme des contributions dues aux interactions entre segments 'a^{seg}', la formation de chaines entre les segments identiques 'a^{chaine}', et la formation des forces d'association entre deux segments ou de chaines 'a^{assoc}'.

$$a^{res} = a - a^{id} = a^{seg} + a^{chaine} + a^{assoc} \quad \text{(II-25)}$$

Où a^{res} et a^{id} représentent l'énergie libre molaire résiduelle et idéale d'Helmholtz. La contribution de l'énergie libre molaire d'Helmholtz pour un fluide parfait pur s'écrit sous la forme :

$$\frac{a^{id}}{RT} = \ln \rho - 1 \quad \text{(II-26)}$$

Pour modéliser les molécules avec une équation SAFT on a besoin de définir des paramètres moléculaires qui soient capables de décrire les molécules au sein du fluide. On définit le paramètre m qui est le nombre de segments sphériques formant la molécule chaine, δ est le diamètre des segments et ε leur énergie dispersive. L'ajout de l'association nécessite aussi l'introduction de deux paramètres pour tenir compte des phénomènes d'association qui sont le volume et l'énergie d'interaction k^{assoc} et ε^{assoc}. Tous ces types d'interactions sont représentés dans la Figure II-1. Dans certains cas on peut rajouter des interactions multipolaires (Nguyen Huynh, 2008).

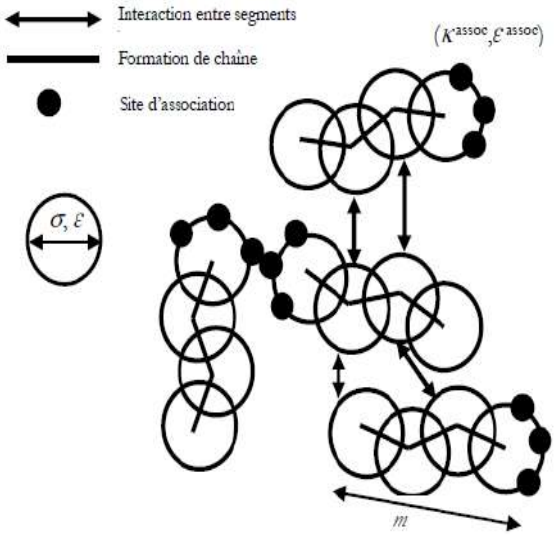


Figure II.1. Modélisation des interactions par le modèle SAFT

L'une des limitations des modèles SAFT réside dans le fait que les paramètres moléculaires sont difficiles à identifier dans le cas où on n'a pas assez de données expérimentales pour les régresser. Mais des travaux récents ont proposé une méthode de contribution de groupe qui permet d'estimer les paramètres moléculaires par le biais de règles de contributions de groupes (Tamouza et al, 2004 ; Nguyen Huynh, 2008).

La différence entre les versions SAFT réside dans le choix du fluide de référence et de la fonction de distribution radiale correspondante. Nous allons donner un aperçu de 4 des versions les plus populaires de l'équation SAFT.

II.3.3.2. SAFT original :

Dans l'équation SAFT original, le terme de segment référence est modélisé par des interactions entre sphères dures. La contribution des segments est alors caractérisée par :

$$a^{monom\ ère} = a^{ref} + a^{perturbation} = a^{bs}(\mathrm{d}) + a^{disp} \quad \text{(II-27)}$$

On suppose ainsi que les segments sont modélisés par des sphères interagissant selon une contribution répulsive décrite par un potentiel de sphères dures plus une contribution attractive (dispersive) attribuée à un terme de perturbation. C'est ce qu'on avait supposé pour dériver l'équation de van der Waals avec la théorie de la perturbation.

Pour le calcul du diamètre de sphère dure d, Chapman et al. (1989) utilisent une fonction similaire à celle ajustée par Cotterman et al. (1986) pour un fluide de Lennard-Jones de rayon δ.

$$\frac{d}{\delta} = \frac{1+0.2977T_R}{1+0.33163\ T_R+0.0010477\ T_R^2} \quad \text{(II-28)}$$

Avec : (T_R=k_BT/ε) appelée la température réduite, m est le nombre de segments dans l'équation SAFT. A l'origine, le coefficient numérique de T_R^2 dans cette expression était une fonction de m qui a été simplifiée en prenant m = 1.

L'énergie libre molaire d'Helmholtz des sphères dures peut être calculée pour les corps purs par la relation définie par Carnahan et Starling (1969).

$$\frac{a^{hs}}{RT} = \frac{4\eta-3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad \text{(II-29)}$$

Avec ŋ la compacité, ou densité réduite, qui est calculée de la manière suivante :

$$\eta = \frac{\pi N_{avog}}{6}\rho d^3 \sum_i [x_i m_i] \quad \text{(II-30)}$$

x_i est la fraction molaire de la molécule i.

m_i est le paramètre de chaîne de la molécule i.

ρ est la densité moléculaire.

N_{avog} est le nombre d'Avogadro.

Le terme de dispersion est déterminé par des corrélations utilisant des données de simulation moléculaire de fluide de Lennard-Jones (équation II-29, II-30). L'expression utilisée est celle de Cotterman et al. (1986) :

$$a^{disp} = \left(\frac{a_1^{disp}}{T_R} + \frac{a_2^{disp}}{T_R^2}\right) \quad \text{(II-31)}$$

$$a_1^{disp} = \rho_R[-8.5959-2(4.5424\rho_R)-3(2.21268\rho_R^2)+4(10.285\rho_R^3)] \quad \text{(II-32)}$$

$$a_2^{disp} = \rho_R[-1.9075-2(9.9724\rho_R)-3(22.216\rho_R^2)+4(15.904\rho_R^3)] \quad \text{(II-33)}$$

ρ_R est la densité réduite de fluide $\rho_R = \frac{6}{\eta\pi\sqrt{2}}$

Pour le calcul du terme de chaîne, on suppose que la fonction de distribution radiale des segments, évaluée au contact des sphères dures, équivaut à la valeur de la fonction de distribution radiale de sphères dures, évaluée à leur contact (Chapman et al. 1990). L'expression utilisée pour la fonction de distribution radiale des sphères dures (fluide de référence), est celle proposée par Carnahan et Starling (1969).

$$g^{seg}(\mathrm{d}) = g^{hs}(\mathrm{d})\frac{2-\eta}{2(1-\eta)^3} \quad \text{(II-34)}$$

Pour les mélanges de sphères dures, il existe plusieurs expressions se substituant à l'équation (II-29) dont celle de Boublik (1970) :

$$g_{ij}^{hs}(\sigma_{ij},\epsilon_3) = \frac{1}{1-\epsilon_3} + 3\frac{d_{ij}\epsilon_2}{(1-\epsilon_3)^2} + 2\frac{(d_{ij}\epsilon_2)^2}{(1-\epsilon_3)^3} \quad \text{(II-35)}$$

Avec

$$d_{ij} = \frac{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}{\sigma_{ii}+\sigma_{jj}} \quad \text{(II-36)}$$

$$\varepsilon_i = \frac{\pi}{6} N_{av}\ \rho \sum_{i=1}^{n} x_i m_i d_{ii} \quad \text{(II-37)}$$

II.3.4. l'équation d'état PC-SAFT

L'originalité de cette équation d'état réside dans le choix du fluide de référence qui est une chaîne de sphères dures.

$$a^{monom\ ère} = a^{ref} + a^{perturbation} = a^{hc} + a^{dispersion} \quad \text{(II-38)}$$

Avec $a^{hc} = a^{hs} + a^{chaine}$ (II-39)

Cela ne change pas la forme globale de l'équation SAFT mais juste le terme de référence. Le potentiel d'interaction utilisé pour l'équation PC-SAFT est décrit dans la figure suivante :

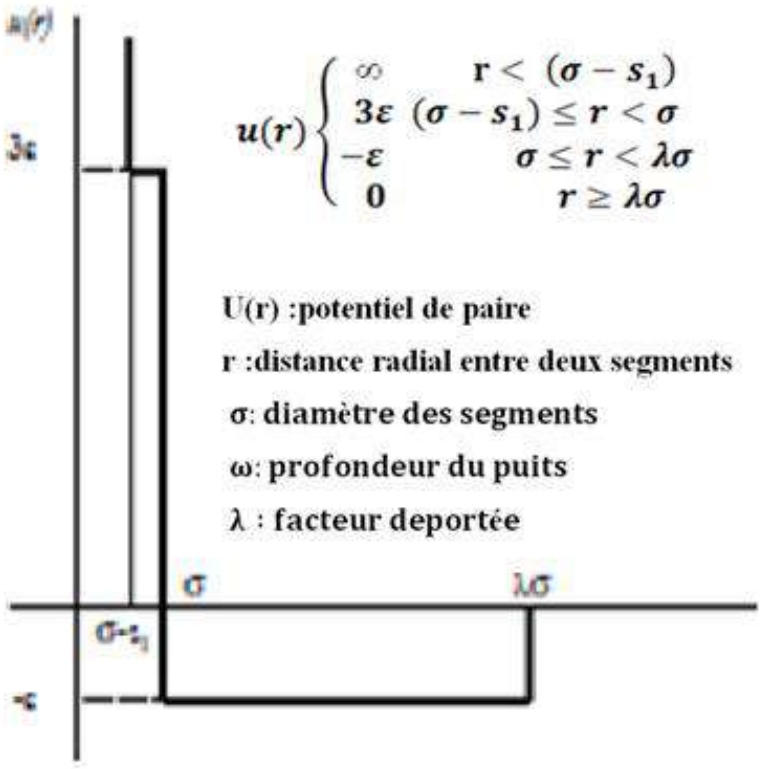


Figure II.2. Potentiel proposé par Chen et Kreglewski (1977), ils suggèrent un ratio $s_1/\sigma = 0{,}12$ (Gross et Sadowski, 2000)

Gross et Sadowski (2000) ont proposé dans un premier temps, un terme de dispersion pour un fluide de référence constitué de chaînes de segments interagissant selon un potentiel à puits carré. Pour ce faire, ils ont introduit une dépendance en *m* (le nombre de segments par molécule) dans la

fonction de distribution radiale du fluide de référence utilisée pour le calcul des deux premiers termes de perturbation, en utilisant une approximation proposée par Chiew. Nous détaillons donc ici le terme de référence a^{hc} 'hard chains':

$$a^{hc} = a^{hs} - \sum_{i=1}^{n} x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad \text{(II-40)}$$

Le terme des sphères dures est celui utilisé par Huang et Radosz (1991), dérivé par Boublik (1970) et de Mansoori et al. (1971) pour les mélanges :

$$a^{hs} = \frac{1}{\varepsilon_0}\left[\frac{3\varepsilon_1\varepsilon_2}{(1-\varepsilon_3)} + \frac{\varepsilon_2^3}{\varepsilon_3(1-\varepsilon_3)^2} + \left(\frac{\varepsilon_2^3}{\varepsilon_3^2} - \varepsilon_0\right) ln(1-\varepsilon_3)\right] \quad \text{(II-41)}$$

Les ε_i sont déterminés par l'équation (II-130), et ghs est l'équation de distribution radiale des sphères dures donnée par la relation (II-128)

L'expression permettant de calculer le diamètre de sphères dures correspondant à l'équation PC-SAFT est empruntée à Chen et Kreglewski (1977) qui se sont eux-mêmes inspirés des travaux de Barker et Henderson (1967).

$$\frac{d}{\sigma} = \left[1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon}{kT}\right)\right] \quad \text{(II-42)}$$

Le terme de dispersion dans l'équation PC-SAFT est écrit sous la forme d'une somme de deux termes :

$$a^{disp} = a_1 + a_2 \quad \text{(II-43)}$$

Où a_1 et a_2 sont les deux premiers termes de perturbation et ils sont exprimés de la façon suivante :

$$a_1 = -2\pi\rho m . I_1(\eta, \bar{m}) . \overline{m^2\varepsilon\sigma^3} \quad \text{(II-44)}$$

$$a_2 = -\pi\rho m . \left(\frac{\partial\rho}{\partial p^{hc}}\right) . I_2(\eta, \bar{m}) . \overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} \quad \text{(II-45)}$$

Le terme $\left(\frac{\partial\rho}{\partial p^{hc}}\right)$ est la compressibilité isotherme définie par l'équation :

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial p^{hc}}\right) = \left(1 + \bar{m}\,\frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^2} + (1-\bar{m})\,\frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{\left((1-\eta)(2-\eta)\right)^2}\right) \quad \text{(II-46)}$$

$$m^2\varepsilon\sigma^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T}\ \sigma_{ij}^3 \quad \text{(II-47)}$$

$$m^2\varepsilon^2\sigma^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad \text{(II-48)}$$

Les intégrales I_1 et I_2 sont déterminées par :

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^{6} a_i(m)\eta^i \quad \text{(II-49)}$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^{6} b_i(m)\eta^i \quad \text{(II-50)}$$

Les valeurs de ai et bi dépendent de la longueur de la chaîne :

$$a_i(m) = a_{0,i} + \frac{m_x - 1}{m_x} a_{1,i} + \frac{m_x - 1}{m_x}\frac{m_x - 2}{m_x} a_{2,i} \quad \text{(II-51)}$$

$$b_i(m) = b_{0,i} + \frac{m_x - 1}{m_x} b_{1,i} + \frac{m_x - 1}{m_x}\frac{m_x - 2}{m_x} b_{2,i} \quad \text{(II-52)}$$

Les constantes $a_{0,i}$,$a_{1,i}$, $a_{2,i}$, $b_{0,i}$, $b_{1,i}$ et $b_{2,i}$ sont données dans les travaux de Gross et al. (2000).

II.4. Intelligence Artificiel

Actuellement le domaine médical exige de nouvelles techniques et technologies, afin d'évaluer l'information d'une manière objective. Cela est du aux développements récents dans l'électronique qui a poussé l'informatique à un stade de plus en plus avancé. Ceci a permis d'avoir des machines de plus en plus performantes permettant d'exécuter des algorithmes complexes et de tester de nouvelle approches de l'intelligence artificielle (IA) qui s'avérait impossible auparavant.

Ainsi la médecine comme aussi plusieurs autres domaines a bénéficié de cette révolution en informatique particulièrement l'IA. Dans ce contexte, l'informatique est devenue un outil incontournable dans la pratique médicale moderne en générale et comme support d'aide au diagnostic en particulier **[**Ahmet yardimci, 2010**]**. Plusieurs techniques de l'IA, de la logique floue (LF), réseaux de neurones (RN), les algorithmes génétiques (AG), et la fusion entre eux (LF-RN), (AG-RN) (LF-AG) sont couramment utilisées aux applications médicales en vue d'améliorer la performance des systèmes d'aide au diagnostic médical. La figure (II-3) ci-dessous montre la quantité de travaux publiés depuis 1995 à 2007 exploitant ces techniques dans le domaine médical.

Tableau II.1.Le nombre d'application des différentes techniques de l'Intelligence Artificiel entre 1995-2007 dans la médecine **[**Ahmet yardimci, 2010**]**.

	Année de publication									Total
	1995-1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	
LF	184	41	81	44	45	58	42	44	34	573
RN	641	160	171	172	192	239	194	211	186	2166
AG	43	20	18	17	14	28	29	40	36	245
LF-RN	29	6	23	13	14	8	14	21	16	144
RN-AG	17	2	5	5	6	6	8	11	9	56
LF-AG	3	1	.	1	1	1	.	4	.	11
LF-RN-AG	1	.	.	1	1	1	.	1	.	5

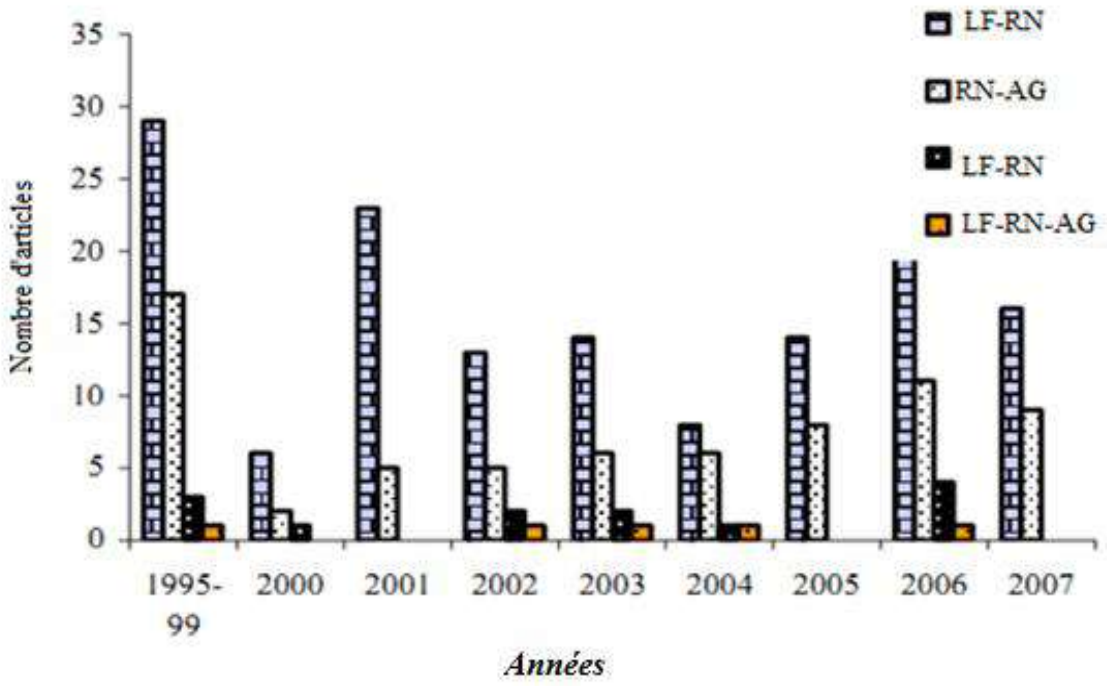


Figure II.3. Les différentes techniques de l'IA entre 1995 et 2007 dans la médecine.

Ce qui est constaté de figure II-3 et tableau II-1 c'est la prédominance des techniques neuronales. Ceci pourra être expliqué par leurs propriétés remarquables: tels que leur capacité d'adaptation, apprentissage à partir d'exemples et généralisation. Aussi, compte tenu qu'ils sont intégrables dans des processus temps réel et qu'ils sont remarquablement efficaces pour l'extraction des règles à partir d'exemples pour des problèmes difficilement modélisables. En plus la nature des données médicales, qui sont incomplètes [Hendel et all, 2009], renforce leur application dans ce domaine.

II.4.1. Méthode d'optimisation - Algorithme Génétique

La résolution d'un problème d'optimisation consiste à explorer un espace de recherche afin de maximiser (ou minimiser) une fonction donnée. Les complexités (en taille ou en structure) relatives à l'espace de recherche et à la fonction à maximiser conduisent à utiliser des méthodes de résolutions radicalement différentes. En première approximation, on peut dire qu'une méthode déterministe est adaptée à un espace de recherche petit et complexe et qu'un espace de recherche grand nécessite plutôt une méthode de recherche stochastique comme l'Algorithme génétique. [Nicolas et al, 1999]

Les Algorithmes Génétiques, initiés dans les années 1970 par John Holland, sont des algorithmes d'optimisation s'appuyant sur des techniques dérivées de la génétique et des mécanismes d'évolution de la nature : croisement, mutation, sélection. [Christophe, 1995]

Les Algorithmes Génétiques fournissent des solutions aux problèmes n'ayant pas de solutions calculables en temps raisonnable de façon analytique ou algorithmique.

Selon cette méthode, des milliers de solutions (génotypes) plus ou moins bonnes sont crées au hasard puis sont soumises à un procédé d'évaluation de la pertinence de la solution mimant

l'évolution des espèces : les plus "adaptés", c'est-à-dire les solutions au problème qui sont les plus optimales survivent davantage que celles qui le sont moins et la population évolue par générations successives en croisant les meilleures solutions entre elles et en les faisant muter, puis en relançant ce procédé un certain nombre de fois afin d'essayer de tendre vers la solution optimale. [Christophe, 1995]

II.4.1.1. Algorithme génétique

Les algorithmes génétiques fournissent des solutions aux problèmes n'ayant pas de solutions calculables en un temps raisonnable de façon analytique ou algorithmique. Selon cette méthode, des milliers de solutions (génotypes) plus ou moins bonnes sont crées au hasard puis sont soumises à un procédé d'évaluation de la pertinence de la solution mimant l'évolution des espèces où les plus adéquates et optimales par rapport au problème survivent davantage que celles qui le sont moins, d'où une évolution de la population par générations successives en croisant les meilleures solutions entre elles et en les faisant muter, en relançant ce procédé un certain nombre de fois dans le but de tendre vers la solution optimale [Sid, 2006 ; Alloto et al, 1996, HAJJI, 2003].

II.4.1.1.1. Fonctionnement des algorithmes génétiques

Les algorithmes génétiques adoptent le principe de l'évolution darwinienne des populations biologiques où une population de taille bien définie où chaque individu est codé en une chaîne de caractères (chromosomes), est initialisée aléatoirement au début de l'algorithme. La population évolue au cours des générations en appliquant à chaque génération un processus analogue au processus de sélection naturelle. Les individus les plus adaptés vont vers la reproduction tandis que les moins adaptés disparaissent avant. Les opérateurs génétiques de croisement et de mutation sont appliqués ensuite à la population sélectionnée.

Lors de l'opération de croisement, deux chromosomes s'échangent des parties de leurs chaînes pour donner de nouveaux chromosomes. Ce croisement peut être simple ou multiple. Le taux maximal d'individus qui peuvent se croiser est contrôlé par une probabilité de croisement. En règle générale, la proportion d'apparition est fixée à 0.8 dans un algorithme génétique classique [Sid, 2006].

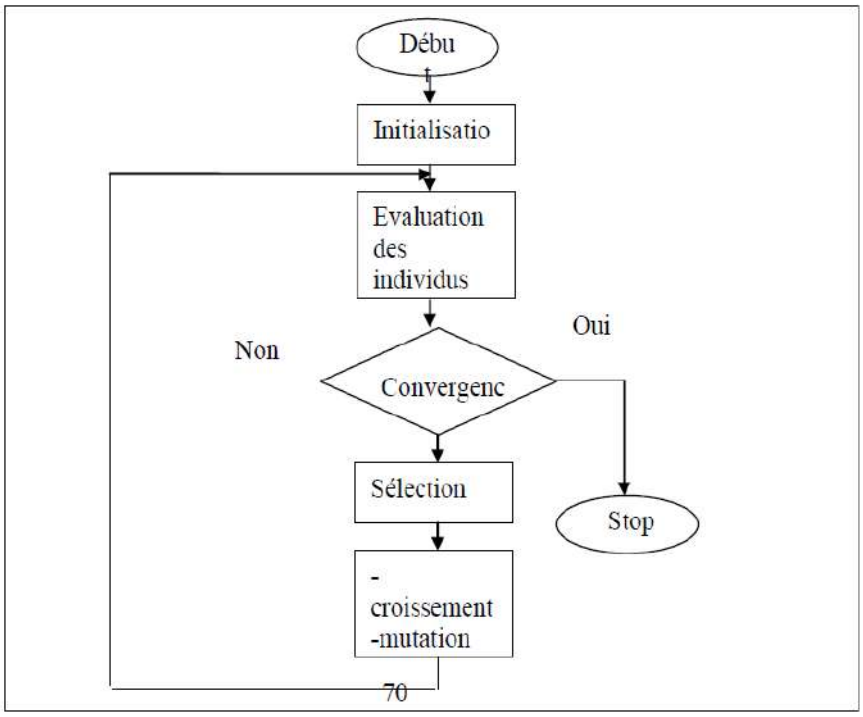


Figure II.4. Organigramme d'un algorithme génétique

De façon aléatoire, un gène peut, au sein d'un chromosome, être substitué à un autre. C'est ce qu'il est convenu d'appeler le processus de mutation. De la même manière que pour le croisement, un paramètre (probabilité) qui contrôle le taux de mutation, est aussi défini.
Les opérateurs génétiques, dont la tâche est l'exploration du domaine de conception dans le but de la recherche de l'optimum global, génèrent une nouvelle population plus performante que la population de la génération précédente. Cette exploration se termine en vérifiant un test de convergence dont la nature sera précisée ultérieurement. L'architecture classique synthétisant les grandes étapes mises en Œuvre dans un algorithme génétique est présentée sur l'organigramme de la figure II-4, ci-dessus.

II.4.1.1.2. Principe d'un algorithme génétique

Les algorithmes génétiques se sont inspirés des mécanismes de la sélection naturelle et de la génétique. Ils utilisent les principes de la survie des individus les mieux adaptés. C'est Holland [Goldberg, 1991] qui a posé les fondements théoriques des algorithmes génétiques, passant du paradigme Darwinien de l'évolution naturelle à celui de l'évolution artificielle. Une nouvelle étape est franchie lorsque les travaux de Goldberg [Goldberg, 1989 ; Fogel et al, 1966], vers le milieu des années quatre-vingt, donnent aux algorithmes génétiques la possibilité d'être à la base de méthodes d'optimisation viables, efficaces et non spécifiques.

Une fonction de performance (fitness) est, à priori, définie et est reliée à la fonction objective donnée et sujette à une optimisation dans un espace de recherche. Les algorithmes génétiques maximisent souvent cette a fonction performance afin de s'adapter au principe Darwinien. Les étapes principales d'un algorithme génétique sont les suivantes :

- La première étape d'optimisation par algorithme génétique consiste à initialiser une population avec une méthode complètement aléatoire. La population se compose d'un ensemble d'individus (points dans l'espace de recherche), solutions possible du problème. Un individu, appelé généralement "chromosome', est constitué de gènes en chaîne de bits codés souvent en binaire"0-1'. A chaque individu, est attribuée une fonction de performance évaluant le mérite de cet individu en tant que solution possible du problème. La population évolue en une succession de générations en respectant le principe que les individus les plus adaptés (en termes de valeurs de la fonction performance) survivent et se reproduisent.

- La deuxième étape est la reproduction, dont la phase la plus importante est la sélection. Les opérateurs de sélection s'appliquent sur une population pour créer une population intermédiaire.

- Dans le but d'explorer le domaine de recherche, les opérateurs de croisement et de mutation s'appliquent ensuite sur la population intermédiaire pour créer une nouvelle population. Le croisement est un opérateur de reproduction qui donne naissance à deux nouveaux individus en échangeant des parties de deux individus qualifiés de parents. L'opérateur de mutation consiste pour sa part à perturber les valeurs de quelques gènes du chromosome dans le but d'augmenter les capacités d'exploration du domaine de recherche.

- Une fois la nouvelle population constituée, a priori plus performante que la précédente, une condition d'arrêt définie par l'utilisateur est examinée qui si elle est satisfaite, le processus de calcul s'arrête. Dans le cas contraire, on retourne à la deuxième étape, c'est-à-dire la reproduction, et le processus se poursuit jusqu'à la satisfaction de la condition d'arrêt.

II.4.1.2. L'algorithme d'apprentissage

II.4.1.2.1. Description de la tâche collective

Il s'agit, pour un ensemble de robots mobiles à deux roues motrices et équipés d'émetteurs et de récepteurs infrarouges, d'apprendre à explorer toute la surface d'un univers physique de manière sûre, c'est-à-dire en évitant les collisions avec les murs, les obstacles et les autres robots. Actuellement, on suppose une population homogène, constituée d'individus identiques, ayant les mêmes capacités de perception, de mobilisation, de communications et de calcul embarqué.

II.4.1.2.2. Description et codage chromosomique d'un individu

Les entrées du système sensori-moteur sont délivrées par un ensemble d'émetteurs et de récepteurs infrarouges entourant le robot. Ils correspondent à la vision grossière et quasiinstantanée, dite basse fréquence, chez les être vivants. Elles correspondent aux 5 états donnés sur le Tableau II.2.

Tableau II.2. Les différents états du système

Etat 1	Pas d'obstacle
Etat 2	Obstacle à gauche
Etat 3	Obstacle à droite
Etat 4	Obstacle en face
Etat 5	Blocage

Tableau II.3. L'ensemble des réactions

Comportement 1	Avancer tout droit
Comportement 2	Tourner à droite
Comportement 3	Tourner à gauche
Comportement 4	Reculer

A l'autre extrémité, la sortie, du système de contrôle-commande, l'individu a les comportements élémentaires donnés sur le Tableau II-3.

II.4.2. Optimisation par essaim particulaire

L'optimisation par essaim particulaire est relativement récente, puisque les premiers articles la concernant datent de 1995, l'appellation d'origine étant, en anglais, Particle Swarm Optimization (PSO).

Au déprt J. Kennedy et R. Eberhart cherchaient à simuler la capacité des oiseaux à voler de façon synchrone et leur aptitude à changer brusquement de direction tout en restant en une formation optimale. Le modèle qu'ils ont proposé a ensuite été étendu en un algorithme simple et efficace d'optimisation. Les particules sont les individus et elles se déplacent dans l'hyperespace de recherche. Le processus de recherche est basé sur deux règles :

1. chaque particule est dotée d'une mémoire qui lui permet de mémoriser le meilleur point par lequel elle est déjà passée et elle a tendance à retourner vers ce point.
2. chaque particule est informée du meilleur point connu au sein de son voisinage et elle va tendre à aller vers ce point.

Il s'agit d'une méthode faisant appel à une population des particules, mais, comme on le verra, par rapport à d'autres heuristique de la même famille, elle présente quelques particularités intéressantes, entre autres la notion que l'efficacité est due à la collaboration plutôt qu'à la compétition. [Kennedy et Eberhart, 1995]

II.4.2.1. Paramètre de l'algorithme

Six paramètres rentrent en ligne de compte :

1. La dimension du problème ;
2. Le nombre de particule ;
3. Les valeurs des coefficients ;
4. La taille du voisinage ;
5. La vitesse maximale ;
6. L'inertie.

II.4.2.2. Vitesse maximale

Pour éviter que les particules se déplacent trop rapidement d'une région à une autre dans l'espace de recherche, on fixe une vitesse maximale V_{max}. Ainsi si $v_{ij}(t)$ est la vitesse de la particule P_i au temps dans la dimension j.

II.4.2.3. L'algorithme

Chaque particule représente une solution potentielle dans l'espace de recherche. La nouvelle position d'une particule est déterminée en fonction de sa propre valeur et celle de ses voisines. Soit $\vec{x}_i$ (t) la position de la particule P_i au temps t, sa position est modifiée en ajoutant une vitesse $\vec{v}_i$ (t) à sa position courante :

$\vec{x}_i$ (t)= $\vec{x}_i$ (t-1) + $\vec{v}_i$ (t)

C'est le vecteur vitesse qui dirige le processus de recherche et reflète la "sociabilité" des particule.

Les variables et paramètres de l'algorithme :

N nombre de particule

$\vec{x}_i$ (t) Position de la particule P_i

$\vec{v}_i$ (t) vitesse de la particule P_i

$pbest_i$ Meilleure fitness obtenue pour la particule P_i

$\overrightarrow{x_{pbest_i}}$ Position de la particule P_i pour la meilleure fitness

$\overrightarrow{x_{gbest_i}}$ Position de la particule ayant la meilleure fitness de toutes

ρ_1, ρ_2 Valeurs aléatoires position

Initialisations :

Initialiser aléatoirement la population.

Traitement :

Répéter
  Pour i **de** 1 **à** N **faire**
    Si ($F(\overrightarrow{x_i}) > pbest_i$ **) alors**
    $pbest_i \leftarrow F(\overrightarrow{x_i})$
    $\overrightarrow{x_{pbest_i}} \leftarrow \vec{x}_i$
    Fin Si
    Si ($F(\overrightarrow{x_i}) > gbest_i$ **) Alors**
    $gbest_i \leftarrow F(\overrightarrow{x_i})$
    $\overrightarrow{x_{gbest_i}} \leftarrow \vec{x}_i$
    Fin Si
  Fin Pour
  Pour i **de** 1 **à** N **faire**
    $\vec{V}_i \leftarrow \vec{V}_i + \rho_1(\overrightarrow{x_{pbest_i}} - \vec{x}_i) + \rho_2 (\overrightarrow{x_{gbest_i}} - \vec{x}_i)$
    $\vec{x}_i \leftarrow \vec{x}_i + \vec{v}_i$
  Fin Pour
Jusqu'à ce que (le processus converge)

La variation de la vitesse est proportionnelle à l'éloignement d'une solution par rapport à la solution globale.

Les variable aléatoires ρ_1 et ρ_2 peuvent être définies de la façon suivante :

$\rho_1 = r_1 c_1$

$\rho_2 = r_1 c_1$

r_1 et r_2 suivent une loi uniforme sur [0.1] et c_1 et c_2 sont constantes et représentent une accélération positive, avec $c_1 + c_2 < 4$.

Le critère de convergence peut être un nombre fixe d'itérations, suivant la fitness ou bien la variation lorsqu'elle tend vers 0.

II.4.3. Réseaux de Neurones Artificiels (RNA)

Durant les dernières années la littérature scientifique relative aux RNA s'est enrichie considérablement par la publication des travaux qui relie 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, tout 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 des phases.

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 est robuste en génie des procédés. Himmelblau (2008) a rendu un compte de vingt années d'expérience d'applications des RNA en génie chimique.

II.4.3.1. Les différentes applications de RNA

Les réseaux de neurones sont utilisés dans plusieurs domaines, citons la classification, la reconnaissance de formes, l'identification et la commande de processus. Le choix d'utiliser tel ou tel type de réseau de neurones dépend de l'application mais aussi des capacités de traitement du processeur sur lequel ils s'exécutent. RNA peuvent être utilisée dans les domaines suivants :

- Reconnaissance des formes
- Modélisation
- Traitement de la parole
- Détection d'anomalies en médecine (qui est notre axe de recherche)
- Traitements dépendant du temps (prédiction, d'identification et de commande de processus).

[Antoine, 2003]

Cette étude nous a permis d'apprécier l'importance qui est donnée à la technologie des fluides supercritiques dans l'industrie pharmaceutique et les nombreuses applications possibles telles que l'extraction, la production de micro et nanoparticules, l'encapsulation et l'imprégnation. La conception et la bonne exploitation des procédés, qui utilisent cette technologie moderne et prometteuse, requiert la conduite de nombreuses expériences de mesure de la solubilité des dioxydes de carbone dans les fluides supercritiques. Mais la réalisation de ces expériences pour les conditions opératoires est longue, coûteuse et laborieuse. Par conséquent, la modélisation des propriétés des équilibres de phases dans le fluide supercritique est impérative où un grand nombre de modèles ont été proposés au cours des trois dernières décennies.

Ce mémoire a traité l'application d'une méthode combinée entre RNA et algorithme PSO pour d'estimation de CO_2 dans 12 composés totalisant 634 points expérimentaux, recueillis à partir de la littérature publiée récemment. Le modèle proposé a donné la meilleure corrélation globale avec une erreur relative absolue moyenne (ERAM) de 1.88%.

Les résultats du travail effectué dans cette étude nous ont permis, en outre, de mieux comprendre quelques aspects de la modélisation de la solubilité de dioxyde de carbone dans les fluides supercritiques.

1. Les résultats de corrélation montrent que le modèle RNA qui donnent la solubilité en fonction de la température, la pression et la densité ne signifient une meilleure description du phénomène étudie.
2. Le choix de la base de données est primordial dans le processus de modélisation. Plus la base de données est large et complète plus les résultats de comparaison sont significatifs.
3. Pour comprendre davantage la capacité de corrélation d'un modèle neuronale donné, il nous semble qu'il faut aller à une analyse plus approfondie des résultats obtenus. Par exemple, il faut étudier les types de composés, la qualité et la quantité des données des composés pour lesquels le modèle considéré a donné la meilleure corrélation ou mauvaise corrélation.

En perspective nous envisageons d'appliquer

1. Des méthodes combinées pour les calculs les équilibres de phases avec autre algorithme d'appertisagé GA et modèle d'IA et LF.

2. Modélisation d'autres mélanges multicomposants à différentes températures et pressions pour les méthodes combinées.

Abdallah El Hadj.A, 2013. « Modélisation des équilibres de phases ou pression élevées », Thèse de Doctorat en sciences. Université de Médéa.

Ahmet yardimci., 2010 « soft computing in medicine » ; Department of Industrial Automation, TBMYO, **A**kdeniz University, 07059 Antalya, Turkey.

Akgerman.A. and Madras. G., 1994, "Fundamentals of Solids Extraction by Supercritical Fluids. Supercritical Fluids: Fundamentals for application", edited by Kiran, E.and Levelt Sengers, J.M.H.Kluwer Academic, 669-696.

Almehaideb. R and Fateen. S. E., 2000, "Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equations of state", Fluid Phase Equilibria, 167, 41-61.

Andrews T., 1870, "On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter", Nature, 2(40), 278-281.

Angela.M and Meireles.M ., 2003, "Supercritical extraction from solid: process design data "(2001 – 2003), Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7, 321 – 330.

Antoine Cornuéjols., 2003 Laurent Miclet Avec la participation d'Yves Kodratoff; « Apprentissage artificiel Concepts et algorithms » ;Eyrolles.

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.

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.

Barker J. A., Henderson D., 1967, Perturbation Theory and Equation Of State for Fluids II. A successful Theory of Liquids, J. Chem. Phys., 47, 4714-4720.

Bartle K. D.Clifford A. A., Jafas 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.

Belkacem Sid, Optimisation topologique des structures par algorithmes génétiques,thése du Doctorat, L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBELIARD ET L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ , Spécialité : Sciences pour l'ingénieur 2006.

Belghit. A et Halilali. a., 2013,"Modélisati n Semi-empirique de la solubilité des solutés solides dans le CO2 supercritique ",mémoire de mastre,universite de Médéa

Brennecke.J .F and Eckert .C.A., 1989," Phase Equilibria for Supercritical Fluide Process Design", AIChE Journal, 35 (9), 1409-1423.

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.

Bohloul.M.R., Vatani.A and Peyghambarzadeh. S. M., 2014, "Experimental and theoretical study of CO_2 solubility in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)" Fluid Phase Equilibria 365 ,106–111.

Boublik T., 1970, Hard sphere equation of state, J. Chem. Phys., 53, 471-476.

Bridges. C. L and Goldberg. D. E., 1987," An analysis of reproduction and crossover in a binary-coded genetic algorithm". In Proceedings of the Second International Conference on Genetic Algorithm. ICGA.

Burgos. G.I., Brennecke. S. and Stadtherr. M. A., 2004, "Solubilty measurement and modeling of molecules of biological and pharmaceutical interest with supercritical CO_2", Fluid Phase Equilibria, 220, 1, 55-67.

Cagnard de la Tour ., 1823, "Sur les effets qu'on obtient par application simultanée de la chaleur et de la compression à certains liquides", Ann. Chim. 23, p. 410-415.

Canas-Marın 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.

Cansell, F., Rey. S and Beslin.P., 1998, "Thermodynamic Aspects of supercritical fluide processing: Applications to polymers and Wastes Treatment". Revue de l'Institut français du pétrole, 53, 9-71.

Carnahan N. F, Starling K. E., 1969, Equation of state of non attracting rigid spheres, J. Chem. Phys., 51, 635-636.

Carvalho Jr.R.N., Moura.L.S., Rosa. P.T.V and Meireles .M.A.A., 2005, "Supercritical fluid extraction from rosemary (Rosmarinus officinalis): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity", J. of Supercritical Fluids 35, 197- 204.

Carvalho Pedro. J., Regueira Teresa., Fernández Josefa. , Lugo Luis. , Safarov Javid. , Hassel Egon and Coutinho João A.P., 2014," High pressure density and solubility for theCO_2+ 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate system", J. of Supercritical Fluids, 88, 46–55.

Chafer .A ., Fornari.T ., Berna.A., Ibanez.E and Reglero .G., 2005,"Solubility of solid carnosic acid in supercritical CO_2 with ethanol as a co-solvent", J. of Supercritical Fluids 34, 323–329.

Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M., 1989, SAFT-equation-of-state solution model for associating fluids, Fluid Phase Equilib., 52, 31-38.

Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M., 1990, New Reference Equation of State for Associating Liquids, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1709-1721.

Chen. IK. P., 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.

Chen S. S., Kreglewski A., 1977, Application of the argumented van der Waals Theory of dluids: I. Pure Fluids, Ber. Bunsen-Ges, Phys. Chem., 81 (10),1048-1052.

Cheng. K. W., Tang. M and Chen. Y. P., 2002, "Solubilities of Benzoin, propyl 4-hydroxybenzoate and mandelic acid in supercritical carbon dioxide", Fluid Phase Equilibria., 201, 79-96.

Chrastil,J. ,1982 ,solubility of solids and liquids in supercritical gases. Journal of physical chemistry, 86, 3016-3021.

Christophe Bontemps, Juin 1995" Principes Mathématiques et Utilisations des Algorithmes Génétiques, Congrès d'Ordonnancement", Toulouse, France,.

Bridges C.L. and Goldberg D.E., 1987, "An analysis of reproduction and crossover in a binary-coded genetic algorithm. In Proceedings of the Second International Conference on Genetic Algorithm". ICGA,

Clifford Tony.,1989, "Fundamentals of Supercritical Fluids" .Oxford University Press, New York. CO_2.Ind.Eng.Chem.Res.,32,1428-1497.

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., 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., 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 Hermınio C., 2008b, "Solubility of Diflunisal in Supercritical Carbon Dioxide", J. Chem. Eng. Data, 53, 1990–1995.

Cotterman R. L., Schartz B. J., Prausnitz J. M., 1986, Molecular Thermodynamics for fluids at low and high densities. Part I: Pure fluids containing small or large molecules, AIChE J., 32, 1787-1798.

Economou I. G., 2002, Statistical Associating Fluid Theory: A Successful Model for the Calculation of Thermodynamic and Phase Equilibrium Properties of Complex Fluid Mixtures, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 953-962.

Ekart.M.P.,Bennett.K.L.,Ekart.S.M.,Gurdial,G.S.,liotta,C.L.and Eckert .C.A.,1993"Cosolvent Interaction in Supercritical Fluide Solutions"AIChE .J,39,235-248.

Emad Alia., Mohamed. K., Hadj Kalia., Sarwono Mulyonoa., Inas Alnashefa.,Anis Fakeehaa., Farouq Mjallib and Adeeb Hayyanc.,2014" Solubility of CO_2 in deep eutectic solvents:Experiments and modelling using the Peng–Robinson equation of state" Chemical Engineering Research and Design,4-6.

Favareto.R., Cabral.V.F., Corazza.M.L. and Cardozo-Filho.L., 2008, "Vapor–liquid and solid–fluid equilibrium for progesterone +CO_2, progesterone + propane, and progesterone + n-butane systems at elevated pressures", J. of Supercritical Fluids, 45161–170.

Ferri. A.,Banchero.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.

Fogel.L.J., Owens.A.J and Walsh.M.J.,1966,"Artificial Intelligence Through Simulated Evolution",Wiley and sons, NY.

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_2", Ind. Eng. Chem. Res., 44, 8147-8156.

Foster. N., Guardial .G., Yun. J., Tomasko .D., Macnaughton S., Polar and nonpolar.,1993, "cosolvant effects on the solubility of cholesterol in supercritical fluids", Industrial Engineering Chemical Research, 32, p. 2849.

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

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.

Ghaziaskar H.S and Kaboudvand. M., 2008., "Solubility of trioctylamine in supercritical carbon dioxide", J. of Supercritical Fluids, 44, 148–154.

Goldberg.D.E.,1989, "Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning". Reading MA Addison Wesley.

Goldberg.D.E.,1989,"Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning". Reading MA Addison Wesley.

Goldberg.D.E., Real-coded genetic algorithms., virtual alphabets and blocking.,1991,"Complex Systems", 5:139--167.

Gomez-Prieto.M. S., Ruiz del Castillo M. L., Gema.F., Santa-Marıa.G. and Gracia.P. B., 2007, "Application of Chrastil's model to the extraction in SC-CO_2, of β-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., Blanco. M.A., Pereyra C. and Martınez de la Ossa .E.J., 2005, "Thermodynamic modelling of supercritical fluid–solid phase equilibrium data", Computers and Chemical Engineering, 29 , 1885–1890.

Gordillo.M.D., Pereyra.C and Martınez de la Ossa.E.J., 2004, "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.

Gross J., 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.

Guan.B., Han.B and Yan.H.,1998 ,"Effect of acetic+acetonitrile mixed cosolvants on the solubility of stearic acid in supercritical CO_2", Fluid Phase Equilibria, 149, p. 277-286.

Guidial.G.S.,Macnaughtion.S.J.Tanask.D.L and Forter.N.R.,1993,"Influence of Chemical Modifiers on the Solubility of $O^-$and m-Hydroxbenzoic Acide in Supercritical CO_2".Ind.Eng.Chem.Res.,32,1428-1497.

Hadolin.M.,Hras.A .R., Davorin Bauman and Zeljko Knez.,2004,"Isolation and concentration of natural antioxidants with high-pressure extraction", Innovative Food Science & Emerging Technologies, 5 (2),245-248.

Hartono.R., Mansoori.G.A. and Suwono A., 2001, "Prediction of solubility of biomo lecules in supercritical solvents", Chem. Eng. Science, 56, 6949 –6958.

Hedlich.O and Kwong.J.N.S., 1949," On the Thermodynamics of Solutions An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions", Chem. Rev., 44(1), 233-244.

Hendel Mounia and all . .,2009."Classification des Arythmies Cardiaques par les Réseau de Neurones Artificiels"; Université des Sciences et de Technologie d'Oran Département d'informatique, laboratoire SIMPA ElM'nouar BP 1505, Oran Algérie

Hildebrand J. H., Scott R. L., 1962, Regular solutions, Prentice-hall, Inc Englewood Cliffs, New Jersey

Himmelblau D. M, 2008, "Accounts of Experiences in the Application of Artificial Neural Networks in Chemical Engineering", Ind. Eng. Chem. Res., 47, 5782–5796.

Hodulin.M., Knez.Z and Bauman.D., 2003 "Concentration of Rosmarinic Acid with Supercritical Fluids", Kem. Ind. 52 (9), 427 – 432.

Hojjati. M., Yamini. Y., Khajeh. M and Vatanara. A., 2007, "Solubility of some drugs in supercritical carbon dioxide and representing the solute solubility data with several density-based correlations", J. of Supercritical Fluids, 41, 187-194.

Huang S.H., Radosz M., 1990, Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2284-2294.

Huang S. H., Radosz M., 1991, Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1994-2005.

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.

Hunter.E.and Richards.R.,1948,"BFractionation of Polymeric Ethyleme". US Patent 2,457,238.

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.

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.

Kaboudvand.M and Ghaziaskar.H.S., 2008, "Solubility of Tridodecylamine in Supercritical Carbon Dioxide", J. Chem. Eng. Data, 53, 1841–1845.

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.

King.M.B and Bott.M.B., 1993,"Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents", Chapman & Hall .

Knez.Z., Skerget.M and Uzunali.A., 2007, "Phase equilibria of vanillins in compressed gases", J. of Supercritical Fluids, 43, 237–248.

Krase.N.W., 1945,"Process of Separating Ethylene Polymers" ,US Patent 2,388; 160.

Lentz.H and Mormann.W., 1992,"Chemical Recycling of Polyurethanes and Separation of the Componentes bay Supercritical Ammonia",Makromol .Chem;Macromol. Symp; 57,305-310.

Fogel.L.J., Owens A.J and Walsh M.J., 1966,"Artificial Intelligence Through Simulated Evolution. Wiley and sons ". NY,

Li.J.h., Huang.Z., Wei J.l and Xua.L., 2013, "A new optimization method for parameter determination in modeling solid solubility in supercritical CO_2", Fluid Phase Equilibria, 344, 117–124

Li.S.,Varadarajan.G.S and Hartland.S.,1991,"Solubilites of Therobromine and Caffeine in supercritical Carbon Dioxide : Correlation with density –based ",Models.Fluide pheses Equilibria, 68,263-280.

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.

Mao Shide ., Zhang Dehui ., Li Yongquan and Liu Ningqiang .,2013 " An improved model for calculating CO_2 solubility in aqueous NaCl solutions and the application to CO_2–H_2O–NaCl fluid inclusions", Chemical Geology 347 , 43–58.

Marongiu.B., Porcedda.S., A. Piras .A., Rosa.A.,Deiana.M and Dessi.A., 2004,"Antioxidant Activity of Supercritical Extract of Melissa officinalis Subsp. Officinalis and Melissa officinalis Subsp", Inodora, Phytoter. Res, 18 , 789 – 792.

Mastson Petersen.R.C and Smith.R.D.,1987,"Production of Fine Powders by the Rapid Expansion of Supercritical Fluide Solutions"Adv.in Ceram,21,109-120.

Matteo Minelli.,2014," Modeling co_2 solubility and transport inpoly(ethylene terephthalate) above and below the glass transition" Journal ofMembraneScience451,305–311.

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.

Mendez-Santiago J. and Teja A.S, 1999, The solubility of solids in supercriticale fluids, Fluid Phase Equilibria, 158-160, 501-510.

McHugh. M.A. and Krukonis .V.J., 1989,"Supercritical Fluide ",Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 368-397.

McHugl.M.A.and Krukonis .V.J., 1993,"Oligomer Extraction from Polymers –Polymer Fractionation",Supercritical fluide extraction :principles and practice,146-170.

Montequi.I.,Alonso.E.,Martín.A and Cocero.M.J.,2008,"Solubility of Diisopropoxititanium Bis(acetylacetonate) in Supercritical Carbon Dioxide", J. Chem. Eng. Data, 53, 204–206.

Müller E. A., Gubbins K.E., 2001, Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches, Ind. End. Chem., Res. 40, 2193-2211.

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.

Nguyen Huynh D., 2008, Modélisation thermodynamique de mélanges symétriques et asymétriques de composés polaires oxygénés et/ou aromatiques par GC-SAFT. Thèse de doctorat en Génie des Procédés, 22 septembre 2008, Université de Paris XIII

Nicolas Barnier, Pascal Brisset.,1999,"Optimisation par algorithme génétique sous contraintes", Technique et science informatiques, 18, 1 - 29,.

Noyori,.R.,1995,"suprcritical fluids", chem.rev, 99.

Omessaad HAJJI., 2003, "contribution au developpement de methodes d'optimisation stochastiques". application a la conception des dispositifs électrotechniques, thése du doctorat, l'université des sciences et technologies de lille ,.

Alloto. P et al., 1996 ,"Sthocastic algorithms in electromagnetic optimization,IEEE Trans. Magn",vol 34,N 5,PP(3674-3684)

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.

Peng, D.-Y. & Robinson, D.B., 1976. A New Two-Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fund., 15(1), p.59-64.

Pereira P. J., Coto. B., Menduiña.C., Gomes de Azevedo.E and Nunes da Ponte.M., 2004, "High pressure phase equilibrium for δ-tocopherol + CO_2", Fluid Phase Equilibria, 216, 53–57.

Ramírez.P.,Fornari.T.,Señoráns.F.J.,Ibañez.E and Reglero.G.,2004,"Isolation of phenolic antioxidant compounds by SFC", The Journal of Supercritical Fluids, 35 (2) (2005),128-132 by supercritical antisolvent process,Thèse de l'université d'Helsinki, Rantakylä M., Particle production.

Redlich.O and Kwong.J.N.S., 1949. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. Chem. Rev., 44(1), p.233-244.

Reighard.T.S and Olesik.S.V., 2006, "Bridging the Gap Between Supercritical Fluid" Extraction and Liquid Extraction Techniques: Alternative Approaches of the Extraction of Solid and Liquid Environmental Matrices, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 26 (2&3), 1-39.

Reverchon.E and I. De Marco.I.,2006," Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter", J. of Supercritical Fluids, 38, 146 – 166.

Rey .S and Cansell.F.,1998 , "Universal Supercritical BinaryMixture for Polymer Fractionation". Polymer. J; 30, 863-867,.

Ribeiro .M.A, Bernardo-Gil.M.G., Esquıvel.M.M and Melissa officinalis .,2001, "study of antioxidant activity in supercritical residues", Journal of Supercritical Fluids, 21 ,51 – 60.

Richon, D., 1995,"Equilibres multiphasiques dans les fluides supercritiques", Fluides superpercritiques et matériaux, Edité par Cansell, F. et Petitet, J.P., p.17-59.

Rossent .R,Mourier.R.and caude .M.,1986"la chromotgrieen phase dioxide de carbone superecritique :Mécanismes de retention et efficacité" ,l'actualité chimique , septembre ,17-34.

Rozzi, N. L. W. Phippen, J. E. Simon and R. K. Singh., 2002,Supercritical Fluid Extraction of Essential Oil Components from Lemon-Scented Botanicals, Lebensm.-Wiss. U.-Technol., 35, 319 – 324.

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.

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.

Shi.J., Yi.C., Xue.S.J., Jiang.Y., Mac.Y and LiD., 2009," Effects of modifiers on the profile of lycopene extracted from tomato skins by supercritical CO_2", Journal of Food Engineering 93, 431–436.

Shin M.S and Kim.H., 2008, "Solubility of iodopropynyl butylcarbamate in supercritical carbon dioxide", Fluid Phase Equilibria, 270, 45–49.

Shokouhi Mohammad., Farahani Hadi and Hosseini-Jenab Masih.,2014" Experimental solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide indimethylformamide and dimethylsulfoxide", Fluid Phase Equilibria 367 ,29–37.

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.

Soave, G., 1972. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science, 27(6), p.1197–1203.

Sovova H., 2001, "Solubility of Ferulic Acid in Supercritical Carbon Dioxide with Ethanol as Co-solvent", J. Chem. Eng. Data, 46, 1255-1257

Sparks D. L., Hernandez. R. and Estéver. L.A., 2008, Evaluation of density-based models for the solubilit of solids in supercritical carbon dioxide and formulation of a new model, Chemical Engineering Science, 63, 4292-4301.

Spyriouni. T., Krokidis.X and Economou. I. G., 2011, "Thermodynamics of pharmaceuticals: Prediction of solubility in pure and mixed solvents with PC-SAFT", Fluid Phase Equilibria, 302, 331-337.

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

Tamouza S. M., 2004, Utilisation prédictive de l'équation d'état SAFT, Thèse de doctorat en génie des procédés, Université de Paris XIII.

Thiam, A., 2007. Etude des conditions thermodynamiques et cinetiques du procedes de captage de CO_2 par formation d'hydratesde gaz: Apllication au mlange CO_2-CH_4. Saint-Etiene, France: Ecole Nationale Superieure des Mines de Saint Etienne.

Tian.G., Jin.J., Zhang Z. and Guo. J., 2007, "Solubility of mixed solids in supercritical carbon dioxide", Fluid Phase Equilibria, 251, 47–51.

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.

Van der Waals, J.D., 1873. Over de Continuiteit van den Gas-en Vloeistoftoestand, AW Sijthoff.

Vargaftik .N .B ,1975,"Tables on the thermophysical properties of liquide and Gases" lon don .,Hemisphere publishing cororation.

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.

Walsh, J.M,Ikonomou,G.D.and Donohue .M.D.,1987,"Supercritical phase Behavior: Enfrainer Effet ".Fluide phase Equilibria,33,295-314.

Wang.L and C. L. Waller.C.L.,2006," Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants", Trends in Food Science & Technology, 17 , 300 – 312.

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.

Wubbolts.F.E., Bruinsma.O.S.L and 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.

Xu Fan ., Gao Hongshuai., Dong Haifeng.,Wang Zhanli., Zhang Xiangping., Ren Baozeng and Zhang Suojiang., 2014,"Solubility of CO_2 in aqueous mixtures of monoethanolamine and dicyanamide-based ionic liquids" , Fluid Phase Equilibria 365 ,80–87.

Yamini.Y., Arab.J and Asghari-khiavi M., 2003, "Solubilities of phenazopyridine, propranolol, and methimazole in supercritical carbon dioxide", Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 32, 181-187.

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.

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.

Yoshihiro Takebayashi., Kiwamu Sue., Takeshi Furuya., Yukiya Hakuta and Satoshi Yoda.,2014," Near-infrared spectroscopic solubility measurement for thermodynamic analysis of melting point depressions of biphenyl and naphthalene under high-pressure CO_2"J. of Supercritical Fluids 86 (2014) 91– 99.

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.

Zhou Lingyun ., Fan Jing ., Shang Xiaomin and Wang Jianji .,2013" Solubilities of CO_2, H_2, N_2 and O_2 in ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium heptafluorobutyrate", J. Chem. Thermodynamics 59 , 28–34 .