الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Département de Génie de Procédés et Environnement
Laboratoire de BioMatériaux et Phénomène de Transfert (LBMPT)

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par :
Abdallah ABDALLAH EL HADJ

Thème

MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES A PRESSIONS ELEVEES

Soutenue devant le jury composé de :

Dr. M. N. BOUAZIZ	**Professeur, Université de Médéa**	**Président**
Dr. M. W. NACEUR	**Professeur, USDB, Blida**	**Examinateur**
Dr. A. LABBACI	**MCA, UHBC, Chlef**	**Examinateur**
Dr. S. HANINI	**Professeur, Université de Médéa**	**Directeur de thèse**
Dr. C. SIMOUSSA	**MCB, Université de Médéa**	**Invité**

2013-2014

Université de Médéa, Quartier Ain d'Heb, Médéa 26000, Algérie

Dédicaces

Au-delà des personnes, des lieux et des temps, je dédie ce travail avec ma profonde conviction, à tous ceux qui ont toujours cru et sans doute à la Science. Cette lumière qui éclaire les esprits et leur permet de transcender les limites installées par les sociétés et les cultures dans leurs périodes de dégénérescence.

À ceux qui savent concrétiser leurs idées et savent réussir.

À ceux qui ne portent que du bien pour les autres.

À ceux qui ne vivent que dans et par la vérité.

Je dédie ce travail à mes chers parents.

*À mon frère **Amine** et à mes sœurs*

A mes frères maamar Laidi, Hamza Ali Agha, Soufiane Rahal et Ridha Alouaoui.

*A la mémoire de mon cher frère **Omari Tariq** qui nous a quitté en un dimanche noir suite à un accident de route lissant une blessure profonde dans nos cœurs qui ne se cicatrisera jamais. "A Dieu nous appartenons et à lui nous retournons"*

À mes collègues et amis de l'Université Dr. Yahia FARES de Médéa

À tous les enseignants de l'Université Dr. Yahia FARES de Médéa

ABDALLAH EL HADJ Abdallah

Remerciements

*Au terme de cette thèse je tiens à remercier tout naturellement en premier lieu **ALLAH le tout Puissant** qui m'a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travail.*

*Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur **Salah Hanini**, Professeur à l'Université Dr. Yahia Farès de Médéa, qu'il trouve ainsi l'expression de ma profonde reconnaissance pour sa compétence, ses encouragements et ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail qui ont éclairé mon chemin vers la réussite de la concrétisation de mon mémoire.*

*Mes sincères remerciements vont également au co-promoteur de cette étude Dr. **Chérif SI MOUSSA** Maître de Conférences à l'UYFM. Pour sa compétence, ses encouragements, ses éclairages techniques et ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail ainsi que pour toutes les commodités et aisances qu'il m'a apporté durant cette étude et réalisation de ce projet.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements au Professeur **Mohamed Nadjib BOUAZIZ** de l'**UYFM** pour avoir accepté de présider le jury de thèse.*

*Mes plus vifs remerciements iront également à Messieurs les membres de mon jury de thèse, le Professeur **Mohamed Wahib NACEUR** de l'**USDB** et le Maitre de conférences (A) **Abdallah LABBASSI** de l'**UHBC** pour avoir bien voulu consacrer une partie de leur temps à examiner et rapporter ce travail.*

Nos sentiments vont également à toutes les personnes qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce travail.

ABDALLAH EL HADJ Abdallah

SOMMAIRE

DEDICACE
REMERCIEMENTS
RESUME -I-
NOMENCLATURE -IV-
ABREVIATION -VII-
LISTE DES FIGURES -VIII-
LISTE DES TABLEAUX -XI-

INTRODUCTION GENERALE 01

CHAPITRE I : REVUE CRITIQUE DE LA LITTERATURE

I.1. Calcul des équilibres de phases par les équations d'état 05
I.1.1. Equilibre liquide vapeur 06
I.1.2. Equilibre solide phase supercritique 07
I.1.3. Classification des équations d'état 08
I.1.4. Règles de Mélange 14
I.1.5. Revue des travaux de modélisation par les EdE des équilibres L-V 15
I.2. Les modèles basés sur la densité du solvant 15
I.2.1. Modèle de Chrastil 15
I.2.2. Modèle de Ziger et Eckert 17
I.2.3. Modèle de Adachi et Lu 18
I.2.4. Modèle de del Valle et Aguilira 18
I.2.5. Modèle de Kumar et Johnston 18
I.2.6. Modèle de Bartle 19
I.2.7. Modèle de Yu 19
I.2.8. Modèle de Gordillo 19
I.2.9. Modèle de Mendez-Santiago et Teja 20
I.2.10. Modèle de Jouyban 20
I.2.11. Modèle de Ferri 21
I.2.12. Modèle de Sparks 21
I.3. Revue des travaux de modélisation des équilibres S-V à pressions élevées. 22
I.3.1. Modélisation par les équations d'état 22
I.3.2. Modélisation par les modèles basés sur la densité du solvant 24
I.4. Revues des travaux de modélisation des équilibres de phases par les RNA 29
I.5. Conclusion 33

CHAPITRE II : CALCUL DES EQUILIBRES DE LA SOLUBILITE DES SOLUTES SOLIDES DANS LES FLUIDES SUPERCRITIQUES PAR LES EQUATIONS D'ETAT.

II.1. Introduction 35
II.2. Potentiel chimique et critère d'équilibre de phases 35
II.3. Calcul de fugacité et de coefficient de fugacité 36
II.3.1. Fugacité du corps pur 36
II.3.2. Fugacité des mélanges 37
II.4. Approches de calcul des équilibres de phases 37
II.4.1. L'approche dissymétrique 38
II.4.2. L'approche symétrique 38

II.4.3. Calcul des équilibres liquide vapeur : mise en équations et algorithmes 39
II.5. Calcul de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques 42
II.5.1. Equation d'état de Peng Robinson 44
II.5.2. Equation d'état de Soave Redlich et Kwong 46
II.5.3. Equation d'état PC-SAFT 47
II.6. Règles de mélanges 55
II.6.1. Règle de mélange classique de van der Waals 55
II.6.2. Règle de mélange de Kwak et Mansoori 55
II.6.3. Règle de mélange de Mukhopadhyay et Rao 56
II.6.4. Règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid 57
II.6.5. Règle de mélange d'Adachi et Sugie 57
II.6.6. Règle de mélange de Stryjek et Vera 57
II.6.7. Règle de mélange Mathias-Klotz-Prausnitz 57
II.6.8. Règle de mélange avec les grandeurs d'excès 58
II.7. Corrélation des données expérimentales des équilibres de phases 58
II.7.1. Fonctions objectives 61
II.7.2. Algorithmes de minimisation de la fonction objective 61
II.8. Conclusion 63

CHAPITRE III : MODELISATION DES EQUILIBRES DES PHASES PAR METHODE COMBINEE DES RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS ET L'ALGORITHME (PSO).

III.1. Introduction 64
III.2. Notions fondamentales sur les réseaux de neurones artificiels 64
III.2.1. Analogie entre neurone biologique et neurone artificiel 64
III.2.2. Concept du réseau de neurones de type feedforward 66
III.2.3. Fonctions d'activation 68
III.2.4. Sélection d'un réseau de neurones artificiel 68
III.2.5. Modélisation des équilibres de phases par les RNA 73
III. 3. Optimisation par essaim particulaire 77
III.3.1. Paramètres de l'algorithme 78
III.3.2. Vitesse maximale 78
III.3.3. Le voisinage 78
III.4. Algorithmes 79
III.4.1 Vitesse maximale (algorithme) 80
III.4.2. Facteur d'inertie (algorithme) 80
III.4.3. Voisinage basé sur une distance euclidienne 81
III.6. Conclusion 81

CHAPITRE IV :
PARTIE A : CONTRIBUTION A l'ETUDE DES PERFORMANCES DES ALGORITHMES D'APPRENTISSAGE ET D'OPTIMISATION.

IV.A.1. Introduction 82
IV.A.2. Comparaison entre les algorithmes d'optimisation 82
IV.A.3. Comparaison entre les algorithmes d'apprentissage 86
IV.A.4. Conclusion 87

CHAPITRE IV :
PARTIE B : CONTRIBUTIONS A LA MODELISATION DE LA SOLUBILITE DE SOLUTES SOLIDES DANS LE DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE PAR LES EQUATIONS D'ETAT.

IV.B.1. Introduction 88
IV.B.2. Partie théorique 88
IV.B.3. Méthodologie de calcul 90
IV.B.4. Résultats et discussion 97
IV.B.5. Conclusion 116

CHAPITRE V : CONTRIBUTIONS A LA MODELISATION DE LA SOLUBILITE DE SOLUTES SOLIDES DANS LE CO_2 SUPERCRITIQUE EN UTILISANT UNE METHODE COMBINEE DE RNA ET PSO.

V.1. Introduction 117
V.2. Modélisation de système CO_2-solides 117
V.2.1. Modélisation par réseaux de neurones artificiels 118
V.3. Normalisation 121
V.4. Choix des paramètres du réseau et apprentissage 121
V.5. Résultat et discussion 125
V.6. Analyse de la sensibilité des entrées par rapport à la sortie 134
V.6.1 Estimation du temps de calcul du RNA direct et inverse 135
V.7. Conclusion 136

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 137

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ملخص : نمذجة توازنات الحالة تحت ضغوط عالية

الهدف من هذه الرسالة هو تطوير طريقة حسابية تهدف إلى نمذجة و\ أو قياس ذوبانية أجسام صلبة في مائع فوق الحرج.

ركزت مساهمتنا الأولى على تطبيق معادلتي الحالة التكعيبيتين PR و SRK مع قاعدتي خلائط VDW-1 و VDW-2 ، ومعادلة الحالة المرتكزة على النظرية التجميعية PC-SAFT من اجل التنبؤ بذوبانية ثمانية أجسام صلبة في ثاني أكسيد الفحم الفوق الحرج، النظام الأول يحتوي على ثلاث توازنات ثنائية {(CO_2) Nabumetone (2) + (1)،((2) Phénylbutazone (1) + CO_2)، ((2) amide Salicylique + CO_2)} أين الأجسام المشار إليها هي مضادات التهاب. الجملة الثانية تحتوي على خمس أجسام ستاتين في توازن مع CO_2 فوق الحرج. هذه الأخيرة، توصف لخفض نسبة الكولسترول والوقاية من أخطار الأزمات القلبية.
المقارنة بين نتائج المحصل عليها بحساب الخطأ النسبي المطلق المتوسط تبين أن معادلة الحالة PC-SAFT(الخطأ المحصل عليه محصور بين 2.7 % و 27.2 %) يمكن استعمالها لقياس توازنات أجسام صلبة-مائعة الفوق الحرجة بدقة اكبر مقارنة بمعادلات الحالة التكعيبية (الخطأ المحصل عليه محصور بين 4.5 % و 74.7 % عند تطبيق معادلة PR و بين 6.1 % و 75.6 % عند تطبيق معادلةSRK) وذلك باستعمال خوارزمية التحسين بسرب الجزيئات.

مساهمتنا الثانية هدفت إلى وضع إستراتيجية ترتكز على طريقة مركبة بين الشبكة العصبية الاصطناعية و خوارزمية التحسين بسرب الجسيمات لنمذجة دقيقة و مثالية من أجل التنبؤ و\ أو قياس ذوبانية مجموعة مركبات صلبة في CO_2 فوق الحرج.
المقارنة عن طريق الخطأ النسبي المطلق المتوسط بين نموذج الخلايا العصبية المتدرب مع خوارزمية الجسيمات، الشبكة العصبية المتدرب مع تنظيم الخوارزمية النظرية الافتراضية الشبكة العصبية المتدرب مع تنظيم الخوارزمية Levengberg-Marquardt بينت القدرة التنبؤية العالية لنموذج الشبكات العصبية الاصطناعية المبني بتشكيلة {1,(17,32),6} مرتكزا على الطريقة المركبة بين الشبكة العصبية الاصطناعية وخوارزمية التحسين بسرب الجسيمات بخطأ نسبي شامل لا يتجاوز 1.86 % مقارنة بمعادلات الحالة و نماذج النصف تجريبية

كلمات مفاتيح : ذوبا نية جسم صلب ،النمذجة، مائع الفوق الحرج ،معادلة الحالة ، التنبؤ، التحسين، الشبكات العصبية، خوارزمية التحسين بسرب الجسيمات.

Résumé : Modélisation des équilibres de phases à pressions élevées.

L'objectif de cette thèse est le développement d'une méthodologie de calcul dans le but de modeler et/ou corréler la solubilité des solutés solides dans le dioxyde de carbone à l'état supercritique.

L'application des deux équations cubiques Soave-Redlich-Kwong (SRK) et Peng-Robinson (PR) avec les deux règles de mélange Van Der Waals avec un paramètre d'interaction et Van Der Waals avec deux paramètres d'interaction et l'équation d'état Perturbed Chain Statistical Associated Fluid Theory (PC-SAFT) en utilisant la règle de mélange de Berthelot-lorentz pour l'estimation de la solubilité de huit solutés solides dans le CO_2 supercritique ; le 1er système (I) qui contient trois équilibres binaires {(CO_2 (1) + Nabumetone (2)), (CO_2 (1) + Phénylbutazone (2)), (CO_2 (1) + amide Salicylique (2))} où les substances en question sont des anti-inflammatoires non stéroïdiens; le 2ème système (II) se décompose de cinq équilibres de CO_2-supercritique (1) + statines (2) où ces derniers sont prescrits pour diminuer le cholestérol et les risques des crises cardiaques.

La comparaison des résultats obtenus en termes d'erreur moyenne a montré que l'équation d'état PC-SAFT (Erreur relative absolue moyenne (AARD) obtenues varient entre 2.9 % et 27.3 %) peut être utilisée pour la corrélation de la solubilité des solutés solides dans une phase supercritique avec une supériorité par rapport aux équations d'état cubiques (AARD varient entre 4.5 % et 74.7 % pour l'équation PR et entre 6.1 % et 75.6 % pour l'équation SRK) en utilisant un processus d'optimisation basé sur l'algorithme d'essaim.

Le développement d'une stratégie adoptant les méthodes combinées basées sur les réseaux de neurones et l'algorithme d'essaim particulaire pour une modélisation simple, fiable et précise pour corréler et/ou prédire la solubilité des solutés solides dans CO_2 supercritique avec un seul modèle neuronale.

La comparaison en termes d'erreur entre le modèle neuronal formé avec l'algorithme d'essaim, le réseau de neurones formé avec l'algorithme de régularisation bayésienne et celui formé avec l'algorithme de levengberg-marquardt a démontré la grande capacité prédictive du modèle conçu avec une architecture de {7-(13,32)-1} en utilisant une méthode combinée de modélisation avec une erreur absolue relative globale de 1.86 % et ce par rapport aux modèles semi empiriques et aux équations d'état.

Mots clés : Solubilité de solide, Fluide supercritique, Equation d'état, Modélisation, Prédiction, Optimisation, Réseau de Neurones, Algorithme d'Optimisation par Essaim de Particules.

Summary : Modeling of Phase Equilibria at High Pressures

The objective of this thesis is to develop a methodology of calculation in order to estimate and / or correlate the solubility of some solid drugs in supercritical carbon dioxide.

The application of commonly used cubic equations of state Peng-Robinson (PR) and Soave-Redlich-Kwong (SRK) combining with van-der Waals-1 parameter and van-der Waals-2 parameters mixing rules and Perturbed Chain Statistical Associated Fluid Theory (PC-SAFT) with Berthelot-lorentz mixing rule for estimating the solubility of eight solid drugs in SC-CO_2; the 1st system (I) containing three binary mixtures {(CO_2 (1) + Nabumetone (2)), (CO_2 (1) + Phénylbutazone (2)), (CO_2 (1) + amide Salicylique (2))} which are anti-inflammatory drugs; the 2nd system breaks up of five statins in the presence of supercritical CO_2, where these drugs are prescribed to decrease the cholesterol and the risks of the heart attacks.

The result was found to be in good agreement with the experimental data and showed that PC-SAFT approach (Absolute Average Relative Deviation (AARD) varies between 2.9 % and 27.3 %) can be used to model solid-supercritical fluid equilibrium with better correlation accuracy than cubic equations of state (AARD varies between 4.5 % and 74.7 % for PR equation of state and, it ranges from 6.1 % to 75.6 % for SRK equation of state) using Particle Swarm algorithm.

The development of hybrid method based on neural network and the Particle Swarm algorithm for a simple and precise modeling in order to predict and / or correlate the solubility of solid drugs in CO_2 supercritical fluid with one neural network model.

The comparison between the neural model trained with swarm algorithm, the neural network trained with Bayesian regularization algorithm and that trained with levengberg-marquardt has demonstrated high predictive ability of model conceived with 7 neurons in inlet layer ; 13 and 32 in the first and second hidden layers respectively and one neuron in outlet layer {7-(13,32)-1} using hydride method with global deviation that did not exceed 1.86 % compared to equations of state and based density models.

Keywords: Solid Solubility, Supercritical Fluid, Equation of State, Modeling, Prediction, Optimization, Neural Network, Particle Swarm Optimization Algorithm.

NOMENCLATURE

A	Energie libre de Helmholtz,	(J)
A_0, A_1, A_2	Paramètres du modèle de Chrastile.	(--)
A, B, A', B'	Paramètres du modèle de Menèz-Santiago-Teja.	(--)
$\tilde{a}$	Energie libre réduite de Helmholtz	(--)
a	Paramètre d'énergie de l'équation d'état	(--)
b	Paramètre de volume de l'équation d'état	(--)
a_m, b_m,c_m d_m	Constantes des mélanges	(--)
b_1, b_2, b_3	Paramètres du modèle de Kumar-Johnston	(--)
b_i	Biais du neurone.	
C_1, C_2, C_3, K_1, K_2	Paramètres du modèle de Bartle	(--)
d	Diamètre de sphère dure	(A°)
e_0, e_1, e_2	Paramètres du modèle d'Adachi et lu	(--)
F	Facteur d'inertie	(--)
f	Fugacité	(--)
G	Energie de gibbs	(J)
${}_g E$	Energie d'excès	(J)
$g_n^{hs}(\eta)$	Fonction de distribution radiale moyenne	(--)
H	Matrice Hessienne	
I	Paramètre du modèle de Del valle et aguilera.	(--)
I_n , $C_{n,}$	Constants relatifs à l'équation PC-SAFT.	(--)
J	Matrice Jacobienne	(--)
K	Canstante d'équilibre	(--)
k^{AB}	Paramètre d'association	(--)
k	Constante de Boltzman	(J/K)
k_{ij}, l_{ij}	Paramètres d'interaction binaires	(--)
m	Nombre de segment	(--)
$\overline{m}$	Nombre de segment moyen du système	(--)
k_{ij}, l_{ij}	Paramètres d'interactions binaires ajustables	(--)
{n'; (m'_l) ; k}	Nombre de neurones dans la couche d'entrée, (n')	
	Nombre de neurones dans la 1ère couche cachée, (m').	
	Nombre de neurones dans la 2ème couche cachée, (l).	
	Nombre de neurones dans la couche de sortie, (k).	
N	Nombre de points expérimentaux	(--)
N_{AV}	Nombre d'Avogadro.	(--)
n	Nombre de moles.	
P	Pression	(bar)
p	valeur d'approximation	(--)
P_c	Pression critique	(bar)
P_r	Pression réduite	(--)
P^{sub}	Pression de sublimation	(bar)

R	Coefficient de corrélation	
R	Coefficient de corrélation.	(--)
S	Solubilité.	(--)
T	Température absolue.	(K)
T_c	Température critique	(K)
T_r	Température réduite	(--)
μ_k / kT	Contribution de la perturbation dans l'équation PC-SAFT	(--)
V_{max}	Vitesse maximale de la particule	(cm/s)
V	Volume	(cm^3)
v_i^S	Volume molaire	$\frac{cm^3}{mole}$
w	Facteur acentrique	(--)
$w_{k,j}$	Poids synaptiques du neurone entre le neurone, (k) et le neurone, (j)	(--)
x	Fraction liquide	(--)
xgbest	meilleure position trouvée par essaim de particules	(--)
xpbest	meilleure position trouvée par particule	(--)
y_2	Fraction molaire du soluté solide	(--)
Z	Facteur de compressibilité	(--)
z	Connexion interneuronale	(--)
Caractères grecs		
α , β	Paramètres du modèle d'Adachi et lu	(--)
$\alpha(Tr)$	Fonction dans le terme attractif d'une équation d'état	(--)
$\beta(T_r, w)$	Fonction dans le paramètre répulsif d'une équation d'état	(--)
γ	Coefficient d'activité	(--)
δ	Paramètre de solubilité d'Hildebrand	(--)
ε^{AB}	Energie d'association	(J)
ε / kT	Paramètre d'énergie pour corps purs	(K)
ζ	Fraction de garnissage	
ϕ	Coefficient de fugacité	(--)
η	Fraction de garnissage	(--)
P	Nombre total de densité de molécules, paramètre utilisé par l'EdE PC-SAFT	(--)
ρ_1	Densité du solvant	(kg/m^3)
ρ_2	Densité du soluté	(kg/m^3)
μ	Potentiel chimique	(J)
σ_{ii}	Diamètre du segment	(A°)
ω	Facteur acentrique	(--)
∇	Gradient	

Indices et exposants

ani	anisotrope
assoc	association.
att	attractif.
C	Critique.
cal	Calculée
exp	Expérimental
disp	dispersion
hc	hard chain.
hs	hard sphere
FS	Fluide Supercritique
i	composé (i)
id	ideal
ig	ideal gaz
iso	isotrope
j	composé (j)
L	Liquide
m	Propriété de mélange
mol	molaire
pert	perturbation.
ref	Référence.
rep	Répulsif.
RES	Résiduel
RS	Real solution.
s	solide
sat	saturation
seg	Segment
sub	Sublimation
V	Vapeur

ABREVIATION

AARD	**A**verage **A**bsolute **R**elative **D**eviation
AINS	**A**nti-**I**nflammatoire **N**on **S**téroïdienne
AL	Modèle basé sur la densité d'**A**dachi et **L**u
AQDS	**A**verage **Q**uadratique **D**eviation **S**quare
APACT	**A**ssociated **P**erturbation **A**nisotrope **C**hain **T**heory
AS	Règle de mélange d'**A**dachi et **S**ugie
ASES	**A**erosol **S**olvent **E**xtraction **S**ystem
BACK	Equation d'état de **B**oublik-**A**lder-**C**hen-**K**reglewski
BR	Modèle de **B**artle
BR-1	Règle de mélange de **B**erloth-**L**orentz
BWR	Equation d'état de **B**enedict-**W**ebb-**R**ubin
CH	Modèle de **C**hrastile
CF	**C**hristoforakos-**F**ranck
CPA	Equation d'état **C**ubic **P**lus **A**ssociation.
CSRK	Equation d'état de **C**arnahan-**S**tarling-**S**oave-**R**edlich-**K**wong
CSVDW	**C**arnahan-**S**tarling-**V**an **d**er **W**aals
CTS	**C**ubic **T**wo **S**tate
dVA	Modèle de **d**el **V**ella et **A**guirela
DADPM	**D**i-**A**mino**D**i-**P**henyl-**M**ethane
EdE	**E**quation d'**E**tat
ELV	**E**quilibre **L**iquide **V**apeur
FFNN	**F**eed Frorward **N**eural **N**etwork
FV	**F**luvastatine
GCA	**G**roup **C**ontribution avec **A**ssociation (équation d'état)
H	Chaleur totale de réaction
HCBVDW	Equation d'état de **H**ard **C**onvex **B**ody **V**an **d**er **W**aals
HF	Equation d'état de **H**eilig-**F**ranck
HV	Règle de mélange **H**uron et **V**idal
IPBC	**I**odo**P**ropynyl **B**utyl**C**arbamate
JB	Modèle basé sur la densité de **J**ouyban et al.
KJ	**K**umar et **J**onz
KM	Règle de mélange **K**wak-**M**ansoori
LV	Lovastatine
MKP	Règle de mélange **M**athias, **K**lotz et **P**rausnitz
MLP	**M**ulti **L**ayer **P**erceptron
MLR	Régression Linéaire Multiple
MPR	Règle de mélange **M**ukhopadhyay et **R**ao
MQR	Régression Quadratique Multiple
MT	Modèle basé sur la densité de Mendez-Santiago et Teja

NC	**N**ombre de **C**omposés**.**
OF	**O**bjective **F**unction**.**
PACT	**P**erturbed **A**ssociation **C**hain **T**heory.
PC-SAFT	**P**erturbed **C**hain **S**tatistical **A**ssociated **F**luid **T**heory.
PCP-SAFT	**P**erturbed **C**hain **P**oly-functional **S**tatistical **A**ssociated **F**luid **T**heory.
PC	**P**oint **C**ritique.
PGR	Règle de mélange **P**ana**g**iotopoulos et **R**eid
PGSS	**P**article **G**eneration from gas **S**aturated **S**olution
PHCT	Equation d'état **P**erturbed **H**ard **C**hain **T**heory.
PHSC	Equation d'état **P**erturbed **H**ard **S**phere **C**hain
PR	**P**eng-**R**obinson
PRSV	Equation d'état de **P**eng-**R**obinson-**S**tryjek-**V**erra
PSO	**P**article **S**warm **O**ptimization
PT	Equation d'état de **P**atel-**T**eja
PTV	**P**atel-**T**eja-**V**alderrama
QLF	**Q**uantic **L**atice **F**luid model
RB	**R**adial **B**asis
RBF	**R**adial **B**asis **F**unction
Rec NN	**R**ecurrent **N**eural **N**etwork
REQM	**R**acine de l'**E**rreur **Q**uadratique **M**oyenne
RESS	**R**apid **E**xpansion of **S**upercritical **S**olution.
RK	Equation d'état de **R**edlick-**K**wong
RNA	**R**éseau de **N**eurones **A**rtificiels.
RNAI	**R**éseau de **N**eurones **A**rtificiels **I**nverse
RNAO	**R**éseau de **N**eurone **A**rtificiel **O**ptimisé.
RST	**R**egular **S**olution **T**heory
RV	**R**osuvastatine
SAFT	**S**tatistical **A**ssociated **F**luid **T**heory.
SAFT- HS	**S**tatistical **A**ssociated **F**luid **T**heory- **H**ard **S**phere.
SAFT-LJ	**S**tatistical **A**ssociated **F**luid **T**heory- **L**ennard-**J**ones.
SAFT-VR	**S**tatistical **A**ssociated **F**luid **T**heory -**V**ariable **R**ange
SAS	**S**upercritical **A**nti **S**olvent
SC	**S**uper-**C**ritique.
SEDS	**S**olution **E**nhanced **D**ispersion by **S**upercritical **F**luid
SFE	**S**upercritical **F**luid **E**xtraction
SP	Modèle basé sur la densité de Spark et al.
SPHCT	Sphere Pertubated Hard Chain Theory
SRK	**S**oave-**R**edlich-**K**wong.
SRK-GD	Equation d'état de **S**oave-**R**edlich-**K**wong-**G**raboski-**D**aubert
SV	Règle de mélange **S**tryjek-**V**erra

TB	Equation d'état de Trebble-Bishnoi
TPT	**T**hermodynamic **P**erturbation **T**heory
VDW1	**V**en-**D**er-**W**aals avec un paramètre d'interaction binaire.
VDW2	**V**en-**D**er-**W**aals avec deux paramètres d'interaction binaires
WS	Règle de mélange **W**ong et **S**andler
YU	Modèle basé sur la densité de YU et al.
ZE	Modèle basé sur la densité de **Z**iger et **E**ckert

INTRODUCTION

Figure 1 :	Evolution du nombre de travaux publiés sur les équilibres de phases à pressions élevées	02
Figure 2 :	Modèles appliqués par périodes dans la corrélation des données des équilibres des phases {(a) application des équations d'état cubiques et les équations d'état de type SAFT, b) Application des modèles semi empiriques, l'équation SAFT, PC-SAFT et les equations d'état cubiques (PR et SRK) pour la modélisation des équilibres solides-phase supercritique}	03

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE I

Figure I.1 :	Classification des différents types d'EdE, avec un choix des équations pour chaque groupe.	09
Figure I.2 :	Arbre des équations d'état montrant leurs différentes interrelations	10

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE II

Figure II.1 :	Organigramme de calcul de la température de bulle par les EdE	40
Figure II.2 :	Organigramme de calcul de la pression de bulle par les EdE.	41
Figure II.3 :	Organigramme de calcul de la température de rosée par les EdE.	41
Figure II.4 :	Organigramme de calcul de la pression de rosée par les EdE.	42
Figure II.5 :	Diagramme PT d'une substance pure	42
Figure II.6 :	Organigramme de calcul de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE.	44

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE III

Figure III.1 :	Schéma d'un neurone biologique	64
Figure III.2 :	Schéma d'un neurone artificiel	65
Figure III.3 :	Schéma de comparaison entre un neurone biologique et un neurone artificiel	66
Figure III.4 :	Réseau de neurones artificiels de type feedforward.	67
Figure III.5 :	Etapes de la procédure de modélisation neuronale des équilibres de phases	74
Figure III.6 :	Structure topologique de réseau social de particules	78

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE IV

Figure IV.A.1:	Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation GA, PSO et fzero pour le modèle PR-VDW-1 à T= 308.2 K (cas du nabumétone).	82
Figure IV.A.2:	Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation GA, PSO et fzero pour le modèle PR-VDW1 à T= 318.2 K (cas de la phénylbutazone).	83
Figure IV.A.3:	Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation fminsearch, GA et PSO pour PR-VDW-1 à T= 328.2 K (amide salicylamide).	83
Figure IV.A.4:	Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation fzero, GA et PSO pour PC-SAFT à T= 308.2 K (cas du nabumétone).	84
Figure IV.A.5:	Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation fminsearch, GA et PSO pour PC-SAFT à T= 318.2 K (cas du nabumétone)	84
Figure IV.A.6:	Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation fzero, GA et PSO pour PC-SAFT à T= 328.2 K (cas du nabumétone)	85
Figure IV.A.7:	Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation fsolve, GA et PSO pour SRK-VDW2 à T= 308.2 K (cas du nabumétone)	85
Figure IV.A.8:	Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation fzero, GA et PSO pour PC-SAFT à T= 308 K (cas de l'Atorvastatine)	86
Figure IV.A.9 :	Comparaison en termes d'erreur relative globale obtenue en utilisant les algorithmes d'apprentissage trainpso, trainlm et trainbr lors de conception du modèle RNA-PSO.	87
Figure IV.B.1 :	Structures chimiques détaillées pour les composés étudiés	89

Figure IV.B.2 :	Organigramme établi pour le calcul de la solubilité par les équations d'état	91
Figure IV.B.3 :	Organigramme établi pour le calcul de coefficient de fugacité de soluté dans la phase supercritique par les équations d'état cubiques.	95
Figure IV.B.4 :	Organigramme établi pour le calcul de coefficient de fugacité de soluté dans la phase supercritique par l'équation d'état PC-SAFT.	96
Figure IV.B.5 :	Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle (SRK +VDW1) pour le nabumétone.	97
Figure IV.B.6 :	Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle (PR + VDW1) pour le Nabumétone.	98
Figure IV.B.7 :	Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle (PR + VDW2) pour le Nabumétone.	101
Figure IV.B.8 :	Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle (SRK + VDW2) pour la phénylbutazone.	102
Figure IV.B.9 :	Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle PC-SAFT pour la phénylbutazone.	102
Figure IV.B.10 :	Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle (SRK+vdW2) pour le nabumétone.	103
Figure IV.B.11 :	Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle (PC-SAFT) pour le nabumétone.	103
Figure IV.B.12 :	Influence de la méthode d'estimation de la pression de sublimation sur l'erreur absolue globale pour chaque isotherme pour PC-SAFT (cas de nabumétone).	104
Figure IV.B.13.	Influence de la méthode d'estimation de la pression de sublimation sur l'erreur absolue globale pour chaque isotherme pour le modèle PC-SAFT (cas de lovastatine).	104
Figure IV.B.14.	Influence de la méthode d'estimation des propriétés critiques sur l'erreur absolue globale pour le modèle PR-VDW2 (cas de nabumetone).	105
Figure IV.B.15.	Influence de la méthode d'estimation des propriétés critiques sur l'erreur absolue globale pour le modèle SRK-VDW1 (cas de phénylbutazone).	105
Figure IV.B.16:	Influence de la méthode d'estimation des propriétés critiques sur l'erreur globale (AARD) pour le modèle SRK-VDW1 (cas de nabumétone).	106
Figure IV.B.17 :	Variation de l'erreur relative moyenne (AARD) obtenue par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT par rapport à l'expérimentale en fonction de température (cas de nabumétone).	106
Figure IV.B.18 :	Variation de l'erreur relative moyenne (AARD) obtenue par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT par rapport à l'expérimentale en fonction de température (cas de salicylamide)	107
Figure IV.B.19 :	Variation de l'erreur relative moyenne (AARD) obtenue par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT par rapport à l'expérimentale en fonction de température (cas de lovastatine)	107
Figure IV.B.20 :	Variation de l'erreur relative moyenne (AARD) obtenue par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT par rapport à l'expérimentale en fonction de température (cas de simvastatine)	108
Figure IV.B.21 :	Variation de l'erreur relative moyenne (AARD) obtenue par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT par rapport à l'expérimentale en fonction de température (cas de Rosuvastatine)	108
Figure IV.B.22 :	Variation de paramètre d'interaction binaire optimisé (k_{ij}) en fonction de température pour les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT (cas de l'atrovastatine).	109
Figure IV.B.23 :	Variation de paramètre d'interaction binaire optimisé (k_{ij}) en fonction de température pour les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT (cas de rosuvastatine).	109
Figure IV.B.24 :	Variation de paramètre d'interaction binaire optimisé (k_{ij}) en fonction de température pour les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT (cas de fluvastatine).	110
Figure IV.B.25 :	Représentation des erreurs obtenues par les différents modèles utilisés pour la prédiction de la solubilité (cas phénylbutazone).	110
Figure IV.B.26 :	Variation de la solubilité de la phénylbutazone en fonction de la pression à T=308.2 K. {Les objets vides et pleins représentent respectivement la solubilité expérimentale et celle calculée par les équations d'état (PR et SRK) et PC-SAFT}.	111
Figure IV.B.27 :	Variation de la solubilité de phénylbutazone en fonction de la pression à T=318.2 K. {Les objets vides et pleins représentent respectivement la solubilité expérimentale et celle calculée par les équations d'état considérées.	112

Figure IV.B.28 :	Variation de la solubilité de phénylbutazone en fonction de la pression à T=328.2 K. {Les objets vides et pleins représentent respectivement la solubilité expérimentale et celle calculée par les équations (PR et SRK) et PC-SAFT}.	112
Figure IV.B.29 :	Variation de la solubilité de salicylamide en fonction de la pression à T=308.2 K. {Les objets pleins et vides représentent respectivement l'expérience et la solubilité prédite par les équations d'état (PC-SAFT et PR)}.	113
Figure IV.B.30 :	Variation de la solubilité du nabumétone en fonction de la pression à T=318.2 K. {Les objets pleins et vides représentent respectivement l'expérience et la solubilité prédite par les équations d'état (PR et SRK) et PC-SAFT}.	113
Figure IV.B.31:	Variation de la solubilité expérimentale dans le CO_2-SC du nabumetone et celle calculée par PC-SAFT et SRK-VDW2.	114
Figure IV.B.32:	Variation de la solubilité expérimentale de phénylbutazone dans CO_2-SC et celle calculée par PC-SAFT et PR-VDW2	114
Figure IV.B.33:	Variation de la solubilité de lovastatine dans le CO_2-SC et celle calculée par l'équation PC-SAFT en fonction de la pression.	115
Figure IV.B.34:	Variation de la solubilité de rosuvastatine dans CO_2-SC et celle calculée par l'équation PC-SAFT en fonction de la pression.	115

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE V

Figure V.1 :	Pourcentage de partage de la base de données	120
Figure V.2:	Perceptron multicouche pour la modélisation des solutés solides dans le fluide supercritique	120
Figure V.3:	Régression de valeur de la solubilité calculée par le modèle RNAO-PSO en fonction de celle expérimentale	126
Figure V.4:	Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNAO-PSO, les équations d'état PAZUKI et PR par rapport à la solubilité expérimentale (cas de propranolole)	127
Figure V. 5:	Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNAO-PSO, les équations d'état PAZUKI et PR par rapport à la solubilité expérimentale (cas de méthimazole)	127
Figure V. 6:	Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNAO-PSO, les équations d'état PAZUKI et PR par rapport à la solubilité expérimentale (cas de phénazopyridine)	128
Figure V. 7:	Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNAO-PSO, l'équation PR et le modèle de chrastile par rapport à la solubilité expérimentale (cas de DADPM)	128
Figure V. 8:	Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNAO-PSO, les équations PR et QLF par rapport à la solubilité expérimentale (cas de IPBC)	129
Figure V.9 :	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de 2,5-dinitrophénole dans le CO_2-SC à différentes températures	130
Figure V.10:	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de m-nitrophénole dans le CO_2-SC à différentes températures	130
Figure V.11:	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de phénazoperydine dans le CO_2-SC à différentes températures	131
Figure V.12:	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de protocatechualdehyde dans le CO_2-SC à différentes températures	131
Figure V.13:	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNO-PSO de climbazole dans le CO_2-SC à différentes températures	132
Figure V.14:	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de triclocarbane dans le CO_2-SC à différentes températures	132
Figure V.15:	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de Methyle gallate dans le CO_2-SC à différentes températures	133
Figure V.16:	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de propranolole dans le CO_2-SC à différentes températures	133
Figure V.17:	Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de méthimazole dans le CO_2-SC à différentes températures	134
Figure V.18:	Importance relative des variables d'entrées sur la prédiction de la solubilité des solutés solides dans le fluide supercritique	135

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE I

Tableau I.1 :	Améliorations du terme attractif de l'équation d'état de van der Waals	11
Tableau I.2 :	Améliorations du terme de répulsion de l'équation d'état de van der Waals	12
Tableau I.3 :	Avantages et inconvénients des EdE cubiques de type van der Waals	13
Tableau I.4:	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre liquide vapeur à pressions élevées des systèmes binaires	16
Tableau I.5 :	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre liquide vapeur à pressions élevées des systèmes binaires	17
Tableau I.6a :	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X	26
Tableau I.6b :	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X (suite)	27
Tableau I.6c :	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X (suite)	28
Tableau I.7a :	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives à l'application des RNA pour l'estimation des propriétés physiques et les équilibres de phases.	31
Tableau I.7b :	Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives à l'application des RNA pour l'estimation des propriétés physiques et les équilibres de phases. (Suite)	32

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE II

Tableau II.1 :	Matrice d'incidence pour le modèle de l'EdE de PR pour le calcul du coefficient de fugacité	45
Tableau II.2:	Liste des équations du modèle de l'EdE de PR pour le calcul du coefficient de fugacité	45
Tableau II.3 :	Matrice d'incidence pour le modèle de l'EdE de SRK pour le calcul du coefficient de fugacité	46
Tableau II.4:	Liste des équations du modèle de l'EdE de SRK pour le calcul du coefficient de fugacité	47
Tableau II.5a:	Liste des équations du modèle de l'EdE PC-SAFT pour le calcul du coefficient de fugacité pour les composés non associatifs	49
Tableau II.5b:	Liste des équations du modèle de l'EdE PC-SAFT pour le calcul du coefficient de fugacité pour les composés non associatifs (suite)	50
Tableau II.5c:	Liste des équations du modèle de l'EdE PC-SAFT pour le calcul du coefficient de fugacité pour les composés non associatifs (suite)	51
Tableau II.6 :	Constantes universelles de l'EdE PC-SAFT	51
Tableau II.7a:	Matrice d'incidence pour le calcul itératif de η du modèle de l'EdE PC-SAFT	52
Tableau II.7b:	Matrice d'incidence pour le calcul séquentiel du coefficient de fugacité du modèle de l'EdE PC-SAFT (suite)	53
Tableau II.7c:	Matrice d'incidence pour le calcul séquentiel du coefficient de fugacité du modèle de l'EdE PC-SAFT (suite)	54
Tableau II.8 :	Algorithme de corrélation de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE	59
Tableau II.9 :	Algorithme de corrélation de la pression de bulle de l'équilibre liquide vapeur d'un mélange multi-composant par EdE et l'approche symétrique	60

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE III

Tableau III.1 :	Fonctions de transfert usuelles	69
Tableau III.2 :	Résumé des caractéristiques des algorithmes d'apprentissage de rétro propagation implantés dans MATLAB®	73

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE IV

Tableau IV.B.1 :	Propriétés physiques de nabumétone, phénylbutazone et salicylamide	90
Tableau IV.B.2 :	Propriétés estimées de nabumétone, phénylbutazone et salicylamide nécessaires pour la corrélation par les équations d'état cubiques.	93
Tableau IV.B.3 :	Propriétés estimées des statines nécessaires pour la corrélation par les équations d'état cubiques.	93
Tableau IV.B.4 :	Paramètres de composés purs de l'équation PC-SAFT pour les solutés solides traités	94
Tableau IV.B.5 :	Régression linéaire en termes d'équations pour les trois composés.	98
Table IV.B.6:	Résultats de corrélation de la solubilité de Nabumetone, Phenylbutazone et salicylamide dans le CO_2-SC avec PR, SRK en utilisant VDW1 et VDW2 et PC-SAFT avec la règle de mélange BR.	99
Table IV.B.7:	Résultats de corrélation de la solubilité des statines (AV, LV and RV) dans le CO_2-SC avec PR, SRK en utilisant VDW1 et VDW2 et PC-SAFT avec la règle de mélange BR.	99
Table IV.B.8:	Résultats de corrélation de la solubilité des statines (FV et SV) dans le CO_2-SC avec PR, SRK en utilisant VDW1 et VDW2 et PC-SAFT avec la règle de mélange BR.	101

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE V

Tableau V.1 :	Propriétés des corps purs utilisées dans ce travail	118
Tableau V.2 :	Source et l'intervalle des données expérimentales utilisées pour l'apprentissage et la validation de RNSO.	119
Tableau V.3 :	Minimums et maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données.	121
Tableau V.4 :	Structure du RNAO pour le système CO_2 (1)-solides (2)	121
Tableau V. 5 :	Matrices des poids synaptiques du RNAO entre la couche d'entrée-1ère couche cachée.	122 123
Tableau V. 6 :	Matrices des poids synaptiques du RNAO entre 1ère couche cachée -2ème couche cachée.	124
Tableau V. 7 :	Matrices des poids synaptiques et vecteurs des biais du RNA optimisé (suite)	
Tableau V. 8 :	Comparaison en termes d'erreur relative moyenne (AARD (%)) entre la solubilité des solutés solides prédite par le RNAO et celle obtenue par des modèles semi empiriques et les équations d'état.	125
Tableau V. 9 :	Récapitulation de temps de programmation et d'exécution pour le RNA direct et inverse.	135

Introduction générale et problématique :

Le génie des procédés est constamment en face de défis de recherche et de développement de nouvelles technologies pour répondre d'une part aux exigences de la concurrence économique et d'autre part pour se conformer avec une législation, de plus en plus stricte, en matière de santé publique et de la protection de l'environnement. Autrement dit, des procédés "propres" hautement sélectifs, économiques et respectueux de l'environnement. Par exemple, l'industrie pharmaceutique est toujours à la recherche de nouvelles alternatives aux procédés existants pour la synthèse et la séparation des produits pharmaceutiques. Une des technologies qui a suscité un intérêt particulier dans les deux dernières décennies est la technologie des fluides supercritiques en plus des articles qui passent en revue le progrès de cette technologie (Lucien et Foster, 2000; Marr et Gamse,2000 ; Hauthal ,2001 ; Jung et Perrut, 2001 ; Fages et al.,2003 ; Reverchon et Adami, 2006 ; Bahrami et Ranjbaria, 2007 ; Pasqueli et al., 2008 ; Martin et Cocero, 2008; Cocero et al. ,2009), le journal des fluides supercritiques "The Journal of Spercritical Fluids", à l'occasion de son 20ème anniversaire, a réservé une édition (**Volume 47, Issue 3, Pages 333-636 (January 2009)) sur l'état de l'art et les perspectives de la technologie des fluides supercritiques (Kiran et al., 2009).** Ses applications touchent les industries agro-alimentaire, pharmaceutique, cosmétique. En termes de procédés, on trouve des applications pour l'extraction et le fractionnement, la réaction chimique, le traitement des solides, l'imprégnation, la micronisation et l'encapsulation. Ces diverses applications connues par des acronymes familiers, tels que SFE (Supercrtical Fluid Extraction) l'extraction par fluide supercritique, RESS (Rapid Expansion Supercritical Solution), sont conduites à pressions élevées et utilisent généralement le dioxyde de carbone, pour les divers avantages qu'il possède, comme fluide supercritique (Mukhopadhyay, 2000 ; Sun, 2002). La figure 1 montre l'évolution de nombre d'articles publiés pour les équilibres de phases à pressions élevées où des revues ont été publiées couvrant des périodes spécifiques ((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 l'absence des revues couvrant le nombre d'articles publiés pour la période 2009-2013, une étude statistique a été réalisé propre à notre travail montre que ce nombre a été multiplié par 2 fois que la période précédente (2005-2008), (figure 1)

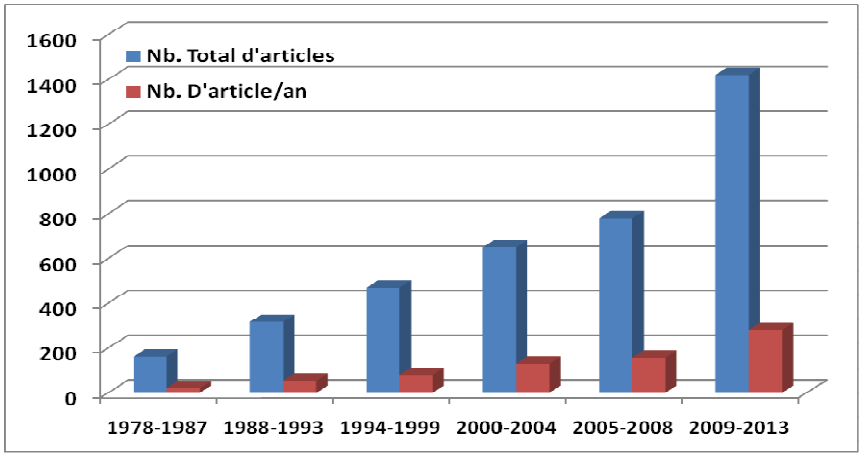
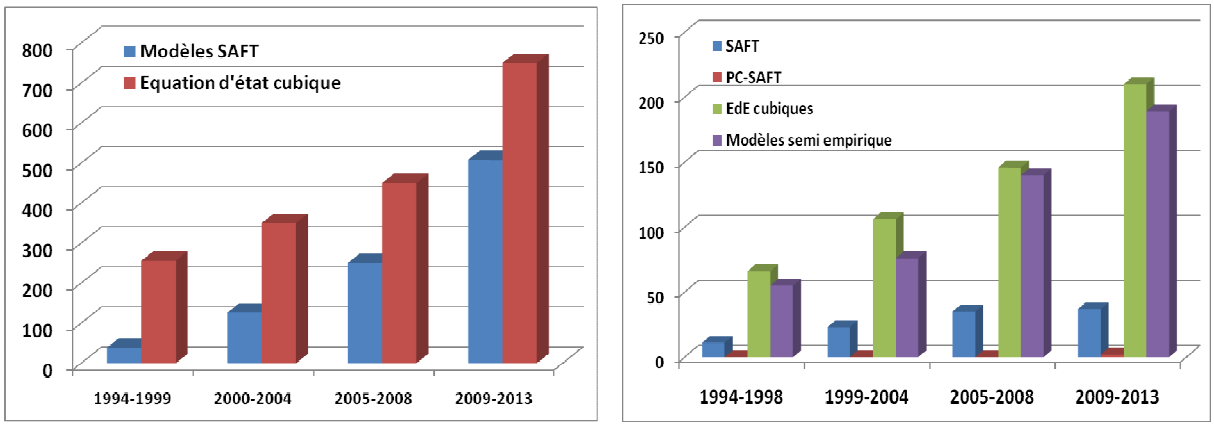


Figure 1 : Evolution du nombre de travaux publiés sur les équilibres de phases à pressions élevées

Ces procédés concernent très souvent la production ou le traitement de nouveaux composés. La connaissance de leurs propriétés physiques et thermodynamiques ainsi que leur comportement de phase est d'une importance fondamentale pour la synthèse, l'analyse, le contrôle et l'exploitation de ces procédés. Cette connaissance implique les mesures expérimentales des différentes propriétés physiques et les équilibres de phase et l'élaboration de protocoles expérimentaux. Toutes ces procédures sont coûteuses, laborieuses et nécessitent généralement une expertise et des équipements pas toujours disponibles (Coimbra et al., 2006). C'est ainsi que la modélisation dans le but de corrélation et/ou la prédiction des ces propriétés a été depuis longtemps et reste encore un sujet d'intérêt du point de vue académique, économique et pratique dans la mesure où la tendance actuelle de recherche est vers la minimisation des expériences au profit de simulation performante à l'aide de l'outil informatique.

La modélisation de ces propriétés et des équilibres de phases qui représente le pas le plus décisif dans cette chaine de recherche peut être réalisée à l'aide de méthodes allant des modèles empiriques ou semi empiriques, aux équations d'état cubiques simples telles que les équations d'état cubiques de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) ou de Peng-Robinson (Peng et Robinson, 1976), et passant par les équations d'état cubiques combinées avec la théorie d'association moléculaire telle que l'équation d'état de CPA (Cubic Plus Association) (Kontogeorgis et al, 1996) jusqu'aux équations d'état complexes à fondement théorique basées sur la thermodynamique statistique (Wertheim, 1984) telles que les équations d'état SAFT (Chapman et al, 1989; Huang et Radosz, 1990), Lennard-Jones (SAFT-LJ) (Kraska et Gubbins, 1996), Variable Range (SAFT-VR) (Gil-Villegas et al, 1997; Galindo et al, 1998), Hard-Sphere (SAFT-HS) (Galindo et al, 1996; Galindo et al, 1997), PC-SAFT (Sadowski et Gross, 2000; Sadowski et Gross, 2001), PCP-SAFT (Sadowski et al, 2005) et SAFT + équation cubique (Polishuk, 2012). L'application de ces équations pour la modélisation des équilibres de phases, notamment à des conditions supercritiques fait intervenir, à travers l'utilisation de règles de mélange, la régression ou l'ajustement de paramètres d'interaction à partir des données expérimentales dans le but d'améliorer les prédictions obtenues par ces équations d'état. D'autre part,

l'utilisation des équations d'état pour les mélanges est basée sur la connaissance des propriétés des corps purs qui sont indisponibles pour les nouveaux composés. Notamment, pour les équations d'état de type SAFT où très peu de travaux qui ont été effectués concernant leurs applications dans l'estimation de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques. Les deux figures 2a et 2b représentent les modèles appliqués pour la corrélation des données expérimentales relatives aux équilibres des phases notamment la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques par période ceci renferment les modèles semi empiriques, les équations d'état cubiques (PR, SRK et PVT) et les équations d'état de type SAFT.



a) **b)**

Figure 2 : Modèles appliqués par périodes dans la corrélation des données des équilibres des phases {(a) application des équations d'état cubiques et les équations d'état de type SAFT, b) Application des modèles semi empiriques, l'équation SAFT, PC-SAFT et les équations d'état cubiques (PR, SRK et PVT) pour la modélisation des équilibres solides-phase supercritique}

Malgré le succès enregistré lors de l'application des équations de type SAFT pour les corps purs et les équilibres liquide-vapeur, très peu de travaux qui ont traité les équilibres solides-FSC ce qui représentent un domaine fertile pour la corrélation et c'est dans ce sens, que s'inscrit ce travail qui vise à appliquer l'équation d'état basée sur la théorie associative PC-SAFT (figure 2b).

D'autre part, nouvelles méthodes numérique basées sur l'intelligence artificielle telles que les réseaux de neurones artificiels, les algorithmes génétiques et les algorithmes d'optimisation par essaim particulaire sont les fruits d'une révolution accélérée de l'informatique durant les dernières décennies. Le livre d'Engelbrecht (2007) présente une excellente introduction de ces techniques sous l'égide de l'intelligence computationnelle. L'efficacité, la fiabilité et la robustesse de ces méthodes ont été démontrées par de nombreuses applications dans les différentes disciplines de sciences et d'ingénierie. Himmelblau (2008) a présenté dans un article de revue, un compte sur les expériences de l'application des réseaux de neurones en génie chimique. Cependant, et bien que leur application potentielle pour l'estimation des équilibres de phases a été soulevée par Sharma et al. (1999) depuis une décennie, en revanche très peu de travaux ont été publiés sur leur application pour la corrélation et/ou la prédiction des propriétés physiques et les équilibres de phases.

Objectifs :

Les objectifs du présent travail consistent à appliquer les équations d'état cubiques PR, SRK en utilisant les règles de mélanges de van der waals-1 et van der waals-2 et l'équation PC-SAFT avec la règle de mélange barloth-lorentz et en deuxième contribution la méthode combinée basée sur les réseaux de neurones artificiels et l'algorithme d'optimisation par essaim des particules pour la modélisation, à des buts de corrélation et/ou de prédiction la solubilité des solutés solides dans une CO_2 supercritiques.

Ainsi nous avons organisé cette thèse en cinq chapitres:

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

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

Dans le troisième chapitre, les notions fondamentales des les réseaux de neurones et les algorithmes d'optimisation par essaim particulaire ainsi que la stratégie utilisée dans ce travail pour le développement de modèle optimal sont présentées.

Le quatrième chapitre concerne les contributions de ce travail pour l'application des équations d'état pour l'estimation de la solubilité des solutés solides dans le CO_2 supercritique avec une étude comparative entre un ensemble des algorithmes d'optimisation et d'apprentissage en vue de déterminer le plus performant pour l'utilisation dans la procédure de calcul de l'équilibre solide-fluide supercritique.

Le cinquième chapitre est consacré aux contributions de ce travail pour la modélisation de la solubilité de produits pharmaceutiques dans le dioxyde de carbone supercritique en utilisant une méthode combinée basée sur RNA et PSO.

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

La recherche bibliographique effectuée dans le cadre de ce travail, relative aux équilibres de phases à pression élevée, montre l'intérêt de plus en plus croissant accordé aux procédés à haute pression en termes de mesures et méthodes expérimentales, aux systèmes étudiés et aux méthodes de modélisation dans le but de corrélation et de prédiction. Des revues de la littérature, relatives aux équilibres de phases à pressions élevées, ont été publiées par plusieurs auteurs, couvrant parfois des périodes spécifiques : Knapp et al. (1981) pour la période 1900-1980 ; Fornari et al. (1990) pour la période 1978-1987 ; Bruner et Dohrn (1995) pour la période 1988-1993 ; Christov et Dohrn (2002) pour la période 1994-1999 ; Dohrn et al (2010) pour la période 2000-2004 ; Fonseca et al (2011) pour la période 2005-2008. Christov et Dohrn (2002) dans leur revue citent le nombre d'articles publiés dans les principaux journaux dans le domaine: Journal of Chemical Engineering Data, Fluid Phase Equilibria et Journal of Supercritical Fluids. Ce nombre a passé de 161 articles pour la période 1978-1987, à 316 articles pour la période 1988-1993 et à 469 articles pour la période 1994-1999.

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

I.1. Calcul des équilibres de phases par les équations d'état

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

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

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

$$f_i^s = f_i^{SC} \quad i=1,2,...,NC \tag{I.1}$$

I.1.1. Equilibre liquide vapeur

Le critère d'égalité de la fugacité de l'équation I.1 se réduit à :

$$y_i \phi_i^V (T, P, y_i) = x_i \phi_i^L (T, P, x_i) \quad i = 1, \ldots, NC \tag{I.2}$$

ϕ_i^V et ϕ_i^L sont les coefficients du fugacité du constituant i dans les phases vapeur et liquide respectivement. La relation entre l'équilibre liquide vapeur et les EdE résulte du fait que les coefficients de fugacité dans l'équation I.2 peuvent être calculés par les EdE selon la relation :

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,nj \neq n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z, \quad i = 1, \ldots, NC \tag{I.3}$$

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

Le deuxième terme de l'équation I.3 peut être calculé en utilisant une EdE. L'équation I.3 est convenable pour les EdE cubiques qui peuvent être écrites selon les trois formes générales suivantes :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2+\delta V+\varepsilon)} = P^{rep} + P^{att} \tag{I.4}$$

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{(\Theta/RT)V(V-\eta)}{(V-b)(V^2+\delta V+\varepsilon)} = Z^{rep} + Z^{att} \tag{I.5}$$

$$Z^3 + (\delta' - B' - 1)Z^2 + [\Theta' + \varepsilon' - \delta'(B' + 1)]Z - [\varepsilon'(B' + 1) + \Theta'\eta'] = 0, \tag{I.6}$$

Où les paramètres adimensionnels B', δ', Θ', ε' et η' sont définis comme suit :

$$B' \equiv \frac{bP}{RT}, \delta' \equiv \frac{\delta P}{RT}, \quad \Theta' \equiv \frac{\Theta P}{RT}, \quad \varepsilon' \equiv \varepsilon \left(\frac{P}{RT} \right)^2, \quad \eta' \equiv \frac{\eta P}{RT}, \tag{I.7}$$

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

Le premier terme des équations I.5 et I.6 est le terme de répulsion contenant le paramètre de covolume b, qui prend en compte le volume propre des molécules et qui doit être inférieur à V tandis que le deuxième est le terme d'attraction contenant le paramètre Θ, qui représente une mesure des forces d'attraction entre les molécules (Simoussa, 2010).

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

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

$$\ln\left\{\frac{2V+\delta_m-(\delta_m^2-4\varepsilon_m)^{1/2}}{2V+\delta_m+(\delta_m^2-4\varepsilon_m)^{1/2}}\right\}+\frac{\Theta_m/RT}{(\delta_m^2-4\varepsilon_m)^{1/2}}\cdot$$

$$\left\{\frac{\left(\frac{\partial\left[n_t\delta_m\right]}{\partial n_i}\right)_{T,n_{j\neq i}} - \frac{\Delta_{n_i}}{2(\delta_m^2-4\varepsilon_m)^{1/2}}}{2V+\delta_m-(\delta_m^2-4\varepsilon_m)^{1/2}} - \frac{\left(\frac{\partial\left[n_t\delta_m\right]}{\partial n_i}\right)_{T,n_{j\neq i}} + \frac{\Delta_{n_i}}{2(\delta_m^2-4\varepsilon_m)^{1/2}}}{2V+\delta_m+(\delta_m^2-4\varepsilon_m)^{1/2}}\right\} \qquad \text{(I.8)}$$

$$+\frac{\left(\frac{\partial\left[n_t\delta_m\right]}{\partial n_i}\right)_{T,n_{j\neq i}}}{V-b_m}-\ln\left[\frac{V-b_m}{V}\right]-\ln Z$$

$$\text{Où, } \Delta_{n_i}=\frac{1}{n_t}\left[\left(\frac{\partial\left[n_t^2\delta^2\right]}{\partial n_i}\right)_{T\,n_{j\neq i}} - 4\left(\frac{\partial\left[n_t^2\varepsilon\right]}{\partial n_i}\right)_{T\,n_{j\neq i}}\right] \qquad \text{(I.9)}$$

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

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

$$Z = Z^{SRK} + Z^{assoc} \qquad \text{(I.10)}$$

$$\ln\phi_i = \frac{\mu_i}{RT} - \ln Z,\ \ i=1,2,...,NC \qquad \text{(I.11)}$$

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

I.1.2. Equilibre solide-phase supercritique

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

$$f_2^s = P_2^{sub}\phi_2^{sat}\exp\left[\frac{V_2^s}{RT}\left(P-P_2^{sub}\right)\right] \qquad \text{(I.12)}$$

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

$$f_2^{SC} = y_2 \phi_2^{SC} P \tag{I.13}$$

La condition d'équilibre, exprimée par l'équation I.3, pour le soluté solide se réduit à:

$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P} \frac{\phi_2^{sat}}{\phi_2^{SC}} \exp\left[\frac{V_2^s}{RT} \left(P - P_2^{sub} \right) \right] \tag{I.14}$$

Où y_2 est la solubilité (en fraction molaire) du soluté dans la phase supercritique, P_2^{sub} est la pression de saturation (sublimation) du soluté solide, ϕ_2^{sat} est le coefficient de fugacité de saturation souvent supposé égal à un, ϕ_2^{SC} est le coefficient de fugacité du soluté dans la phase supercritique qui peut être calculé par une EdE, V_2^s est le volume molaire du soluté solide. L'application de l'équation I.14 pour le calcul de la solubilité par une EdE nécessite donc les propriétés des corps purs, qui dépendent de l'EdE utilisée, de tous les composés du mélange ainsi que la pression de sublimation et le volume molaire du soluté solide.

I.1.3. Classification des équations d'état

Afin de clarifier les limites et la portée de la revue de la bibliographie considérée dans ce travail, une classification commode des EdE, selon les interactions moléculaires tenues en compte lors de leur développement, est schématisée dans la figure I.1 (Valderrama, 2003). Une autre présentation est donnée dans la figure I.2 (Wei et Sadus, 2000), où elle démontre la relation entre les différentes EdE sous forme d'un arbre. La revue bibliographique de ce travail, relative à l'utilisation des EdE, est limitée aux EdE les plus citées dans la littérature et parfois recommandées par les experts pour la modélisation des données expérimentales des équilibres liquide-vapeur et les équilibres solide-phase supercritique.

I.1.3.1. Les équations d'état de type van der Waals

Historiquement le développement des EdE a été largement empirique. Il y a plus d'un siècle, van der Waals proposa sa première version de son EdE. Depuis, plusieurs modifications ont été proposées pour améliorer la corrélation et/ou la prédiction des propriétés volumétriques, thermodynamiques et les équilibres de phases. Bien que l'équation de van der Waals ne soit pas précise pour la plupart des applications, elle est considérée comme la contribution majeure dans le domaine depuis la première tentative de représentation du comportement PVT par Boyle. En effet l'équation de van der Waals n'est qu'un cas particulier de la forme générale des EdE cubiques exprimée par l'équation I.6 ($\delta = 0, \varepsilon = 0, \eta = b, \Theta = a$), qui donne :

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{V}, \tag{I.15}$$

Le premier terme est le terme de répulsion, 'sphère dure', contenant le paramètre de covolume b, qui prend en compte le volume propre des molécules et qui doit être inférieur à V tandis que le deuxième est le terme d'attraction contenant le paramètre a, qui représente une mesure des forces d'attraction entre les molécules. L'EdE de van der Waals était la première à prédire la

coexistence de phases liquides et vapeurs. Les concepts développés par van der Waals sur la distinction entre les forces de répulsion provoquées par la taille moléculaire et les forces de cohésion provoquées par l'attraction moléculaire demeurent toujours en tant que base de plusieurs théories au sujet de la prédiction des propriétés des liquides et des simulations sur ordinateur basées sur la mécanique statistique. En outre, ses idées sur l'existence d'une équation continue reliant les états liquide et vapeur, selon le principe des états correspondants, et sur l'élargissement de l'EdE des corps purs aux mélanges par l'utilisation des règles de mélange ont contribué considérablement aux développements actuels dans ce domaine.

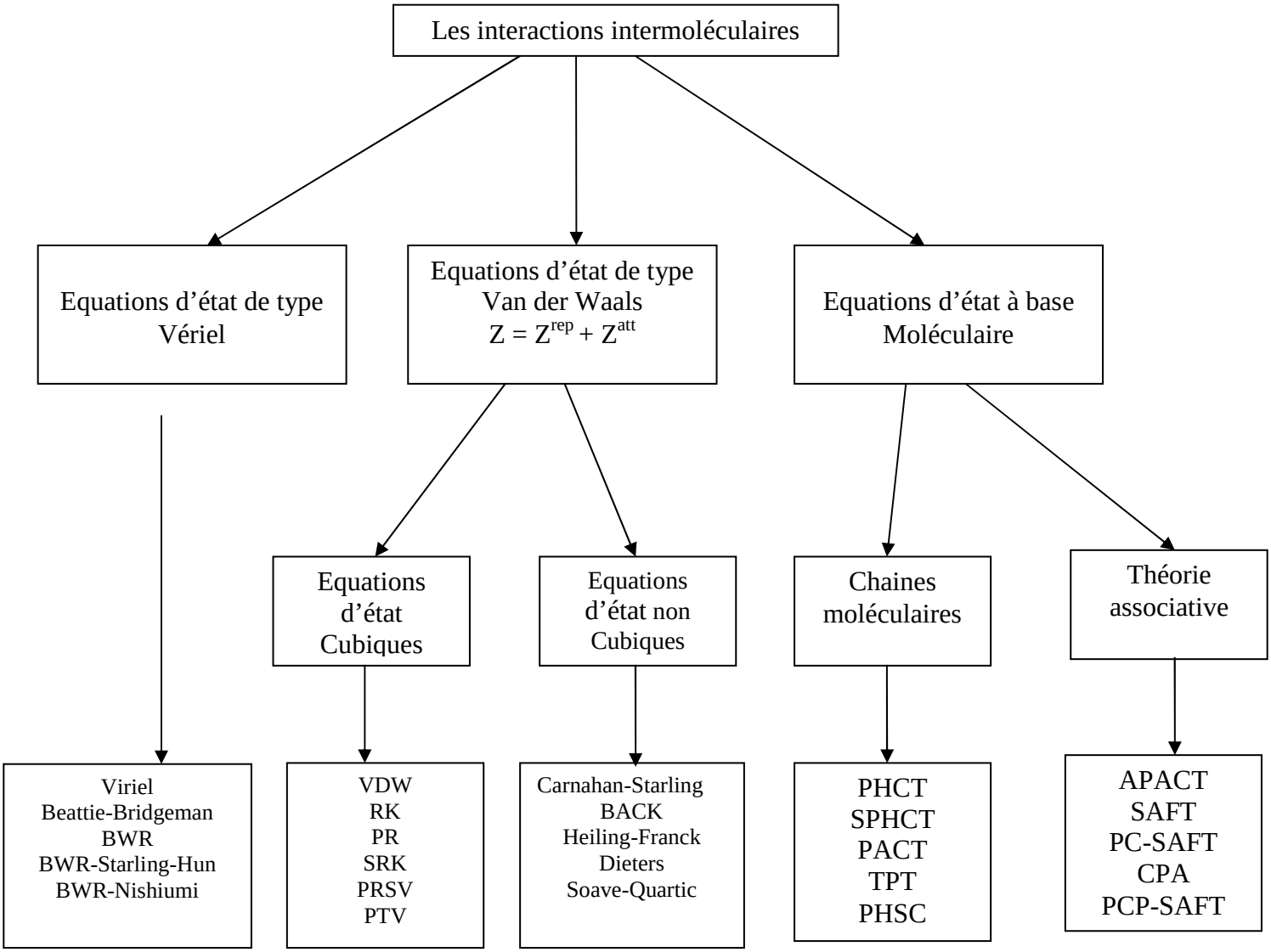


Figure I.1 : Classification des différents types d'EdE, avec un choix des équations pour chaque groupe (Valderrama, 2003).

Dans cette classification, les EdE de van der Waals sont les équations cubiques et non cubiques qui considèrent le facteur de compressibilité comme la somme de deux contributions $Z = Z^{rep} + Z^{att}$ (Valderrama, 2003).

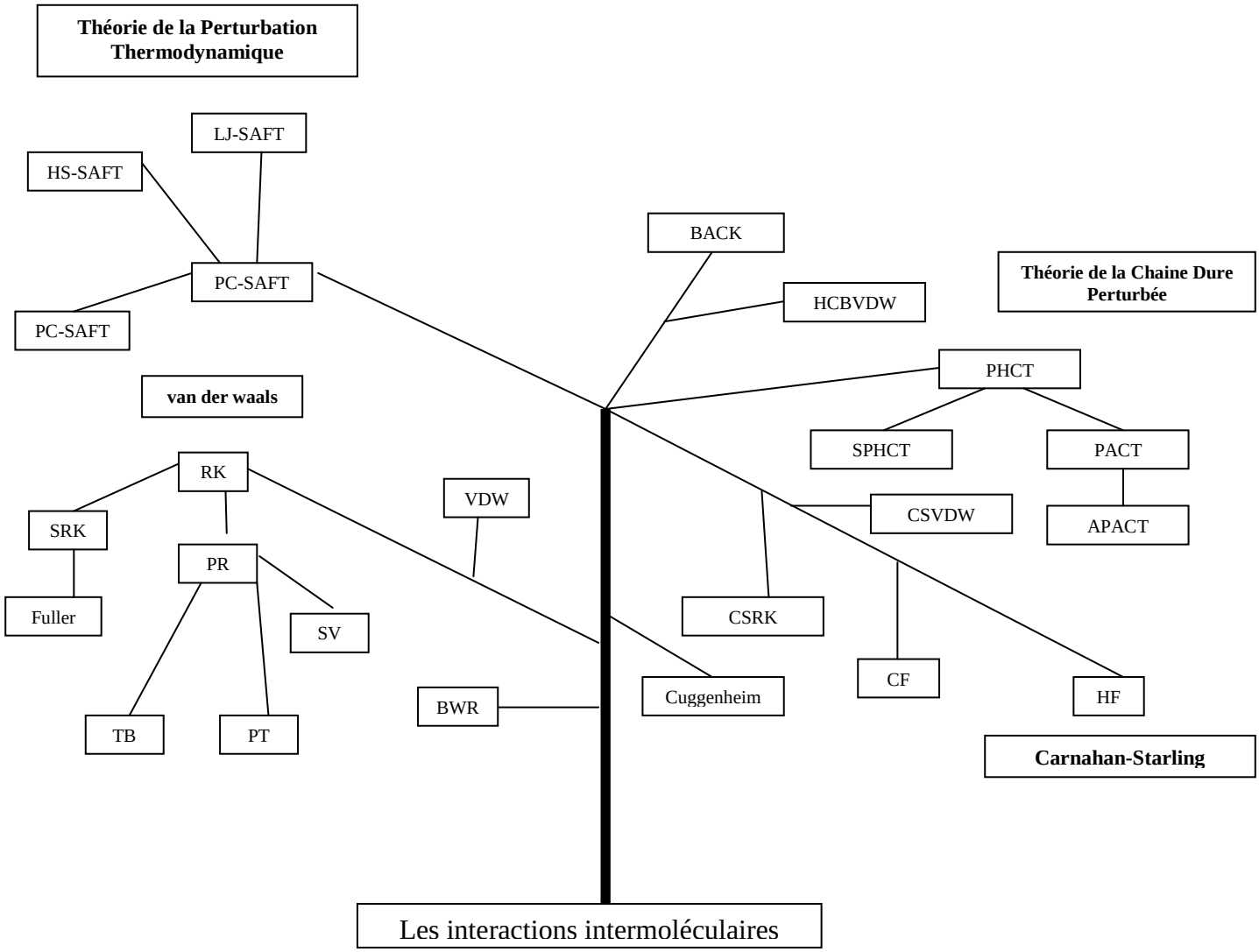


Figure I.2 : Arbre des équations d'état montrant leurs différentes interrelations (Wei et Sadus ,2000).

Redlick et Kwong (1949) ont ensuite modifié le terme d'attraction en introduisant une dépendance de la température afin d'améliorer la précision des prédictions de l'EdE de van der Waals. Le succès de l'équation de Redlich-Kwong a été une impulsion pour beaucoup d'autres améliorations empiriques. Soave (1972) et Peng et Robinson (1976) ont proposé d'autres modifications au terme d'attraction pour prédire avec plus de précision la pression de vapeur, la densité du liquide et les constantes d'équilibre liquide vapeur des corps purs. Le tableau I.1 résume quelques modifications du terme attractif de l'EdE de van der Waals.

L'autre manière adoptée pour la modification de l'EdE de van der Waals est d'examiner le terme de répulsion d'un fluide de sphère dure. Plusieurs représentations précises ont été développées pour les interactions répulsives des sphères dures et incorporées dans une EdE. Ce concept d'EdE contenant un terme de sphère dure est décrit par Wu et Sadus (2005).

Tableau I.1 : Améliorations du terme attractif de l'équation d'état de van der Waals

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

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

$$Z=\frac{1+\zeta+\zeta^2-\zeta^3}{(1-\zeta)^3}-\frac{a}{RTV} \qquad \text{(I.16)}$$

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

Le tableau I.2 résume quelques modifications, parmi plusieurs, du terme de répulsion de l'EdE de van der Waals.

Tableau I.2 : Améliorations du terme de répulsion de l'équation d'état de van der Waals

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

La troisième alternative est la modification combinée des deux termes. Parmi les modifications les plus connues dans ce cas sont les modifications de Carnahan et Starling (1972) qui ont utilisé le terme répulsif de l'équation I.16 et le terme attractif de l'EdE de Redlick-Kwong. Ils ont démontré que cette modification améliore les prédictions des densités des hydrocarbures et les équilibres de phase supercritique. L'EdE BACK (Boublik-Alder-Chen-Kreglewski) représente une autre modification importante des deux termes de l'EdE de van der Waals (Chen et Kreglewski, 1977).

Le tableau I.3 résume les avantages et les inconvénients d'application des EdE de type van der Waals (Valderrama, 2003).

I.1.3.2. Equations basées sur la théorie moléculaire

Les EdE basées sur la théorie moléculaire se divisent selon la figure I.1 en deux catégories: les EdE pour les chaînes moléculaires et les EdE pour les fluides associatifs.

a) Les EdE pour les chaînes moléculaires.

Comme l'indique la figure I.1, les EdE qui entrent dans cette catégorie sont par exemple l'EdE de la théorie de la chaîne dure perturbée (PHCT) (Beret et Prausnitz, 1975) qui traite les molécules comme chaînes de segments. Pour réduire la complexité mathématique de cette EdE une version simplifiée a été proposée (Kim et al., 1986) de la théorie de la chaîne dure perturbée (SPHCT). L'EdE basée sur la théorie de la chaîne dure perturbée (PHCT) s'écrit selon la forme générale (Wei et Sadus, 2000):

$$Z = Z^{hc} + \frac{a}{RTV} \qquad \text{(I.17)}$$

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

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients des EdE cubiques de type van der Waals (Valderram, 2003)

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

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

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{iso} + Z^{ani} \qquad \text{(I.18)}$$

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

b) Les EdE pour les fluides associatifs.

Parmi les nombreuses EdE qui entrent dans cette catégorie on peut citer l'EdE de la théorie statistique des fluides associatifs (SAFT) (Chapman et al ., 1989), l'EdE cubique plus association (CPA) (Kontogeorgis et al., 1996) qui englobe une équation d'état cubique (SRK) plus un terme à fondement théorique basé sur la théorie de perturbation thermodynamique tenant compte de l'association, l'EdE de la théorie statistique de la chaîne perturbée de fluides associatifs (PC-SAFT) (Gross et Sadowski, 2000; Gross et Sadowski, 2001), et l'EdE de la théorie de la chaîne associée anisotrope perturbée (APACT).

I.1.4. Règles de Mélange

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

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \,,\ b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \,,\ c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} \,, \tag{I.19}$$

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

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}\right) \tag{I.20}$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2}\left(b_i + b_j\right)\left(1 - l_{ij}\right) \tag{I.21}$$

$$c_{ij} = \frac{1}{2}\left(c_i + c_j\right)\left(1 - m_{ij}\right) \tag{I.22}$$

Les paramètres k_{ij} , l_{ij} et m_{ij} sont connus sous le nom de paramètres d'interaction binaires qui sont introduits pour améliorer la corrélation des données expérimentales. Ils sont ajustés aux données expérimentales par les méthodes d'optimisation d'une fonction objective. Selon les suppositions considérées, relativement aux valeurs que peuvent prendre les paramètres d'interaction binaires, on distingue différentes dénominations des règles de mélange. Par exemple pour le cas où $k_{ji} = k_{ij} \neq 0, k_{ii} = 0, l_{ij} = 0$ et $m_{ij} = 0$ cette règle est connue sous la règle classique de van der Waals à un seul paramètre (VDW1). Si en plus $l_{ij} \neq 0$ la règle de mélange est dite à deux paramètres (VDW2) ou la règle quadratique de van der Waals.

Plusieurs modifications des règles de mélange de van der Waals ont été apportées au terme a_{ij} de l'équation I.20 par plusieurs auteurs (Adachi et Sugie (AS), 1986 ; Panagiotopoulos et Reid (PGR),1986 ; Stryjek et Vera (SV), 1986). L'approche utilisée dans ces modifications consiste à inclure une dépendance de la composition du mélange du terme a_{ij} de l'équation I.20. D'autres modifications (Kwak et Mansoori, 1986 (KM) ; Mathias et al., 1991) (MKP) qui ne gardent pas la forme de moyenne géométrique et arithmétique de l'équation I.20 mais les présentent sous différentes fonctions.

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

I.1.5. Revue des travaux de modélisation par les EdE des équilibres liquide vapeur à pressions élevées

En plus du nombre important de travaux cités dans la revue de la littérature (Christov et Dohrn, 2002) relative à l'équilibre de phase à pressions élevées durant les années 1994-1999, la recherche bibliographique effectuée dans ce travail, bien que non exhaustive, montre que la tendance reste encore ascendante en termes de travaux publiés chaque année et que la majeure partie concerne l'équilibre liquide vapeur et l'équilibre solide vapeur pour des systèmes binaires de dioxyde de carbone et à un degré moindre de l'azote. Les tableaux I.4 et I.5 résument une liste de travaux consacrés à l'équilibre liquide vapeur à pressions élevées de systèmes binaires avec le dioxyde de carbone et l'azote respectivement. Ces tableaux donnent les systèmes étudiés, les EdE et les règles de mélange utilisées.

Pour les systèmes étudiés, un bon nombre de travaux ont une relation avec l'extraction par fluide supercritique et concernent les esters (Wagner,1995a ; Wagner, 1995b ; Cheng et al., 2000 ; Vázquez da Silva et al., 2000 ; Cheng et al., 2001 ; Feng et al., 2001 ; Hwu et al., 2004a ; Hwu at al., 2004b ; Cheng et Chen, 2005 ; Byun et al., 2006 ; Schwinghammer et al., 2006 ; Lu et al, 2008) en raison de leur importance dans plusieurs industries (alimentaire, cosmétiques, pharmaceutiques synthèse organiques etc.). Les systèmes CO_2 + alcools (Elizalde-Solis et al., 2003 ; Secuianu et al., 2003 ; Secuianu et al., 2004 ; Jha et Madras, 2005b ; Stievano et Elvassore, 2005 ; López et al., 2009) sont aussi d'une grande importance pour l'extraction par fluide supercritique. Par exemple, le méthanol et l'éthanol sont utilisés comme cosolvants. Les alcools jouent un rôle dans l'extraction des produits naturels et les produits thermosensibles. Les autres systèmes concernent les alcanes, les aromatiques et les liquides ioniques utiles dans la récupération assistée du gaz et du pétrole (Byun et al., 2004 ; Gao et al.,2004 ; Zhiyi et al., 2004 ; López et Cardona ; 2006 ; Garcıa-Sánchez et al., 2004 ; Silva-Oliver et al., 2006 ; Garcıa-Sánchez et al., 2007 ; Silva-Oliver et al., 2007 ; Eliosa-Jiménez et al., 2007 ; Garcıa-Sánchez et al., 2009 ; Eliosa-Jiménez et al., 2009).

Concernant la modélisation, les EdE cubiques sont les plus utilisées tout particulièrement les EdE de PR et de SRK en combinaison avec les règles de mélanges de VDW1 et VDW2.

les tableaux I.4 et I.5 représentent l'ELV de mélanges binaires asymétriques d'azote et de n-alcanes avec l'EdE de PR avec la règle de mélange de VDW1 et l'EdE de PC-SAFT ou ils rapportent la supériorité de cette dernière, (Simoussa, 2010).

I.2. Les modèles basés sur la densité du solvant

Plusieurs modèles empiriques et semi empiriques (Chrastil, 1982 ; Adashi et Lu, 1983 ; del Valle et Aguilira,1988 ; Kumar et Johnston, 1988 ; Bartle et al., 1991 ; Yu et al., 1994 ; Mendez-Santiago et Teja, 1999 ; Jouyban et al., 2002 ; Sauceau et al., 2003 ; Sparks et al., 2008), basés sur la densité du solvant, ont été proposés pour la modélisation de la solubilité des solutés solides dans une phase supercritique. Une revue de la littérature de ces modèles et leur application est présentée ci-dessous.

I.2.1. Modèle de Chrastil

Le modèle de Chrastil (1982) (CH), est le premier modèle basé sur la densité du solvant qui a été proposé. Il est basé sur la théorie qui suppose qu'à l'équilibre un complexe de solvato est formé par association du soluté dissous et k molécules du solvant (k est le nombre d'association).

La théorie de Chrastil a mené au développement d'un modèle qui relie la solubilité du corps dissous et la densité du solvant pur. Cette relation est exprimée par l'équation (I.23):

$$\ln y_2 = a_0 + a_1 \ln \rho_1 + \frac{a_2}{T} \qquad \text{(I.23)}$$

y_2 est la solubilité en fraction molaire du soluté solide, ρ_1 est la densité du solvant supercritique, T est la température absolue, a_0, a_1 et a_2 sont les paramètres ajustables du modèle. Le paramètre a_1 est équivalent au nombre d'association, tandis que le paramètre a_2 multiplié par la constante universelle des gaz R représente approximativement la chaleur totale de la réaction qui est la somme de la chaleur de dissolution et de la chaleur de vaporisation ($\Delta H_{totale} = -a_2 R$).

Tableau I.4 : Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre liquide vapeur à pressions élevées des systèmes binaires (Simoussa, 2010)

Systèmes étudiés	EdE Utilisée	Règle de Mélange	Référence
CO_2+propanoate d'éthyle	SRK_GD	KM	Wagner (1995a)
CO_2+propyl acétate	SRK_GD	KM	Wagner (1995b)
1,2-dimethoxybenzene, 2-methoxyphenol et p-cresol	SRK, PR, PT	VDW2	Lee et al. (1999)
CO_2+méthyle salicylate, eugénol, et diéthyle phthalate	PR, SRK	VDW1, VDW2, PGR, HV	Cheng et al. (2000)
CO_2+acétate d'éthyle et acétate d'isoamyle	PR, SRK	VDW2	Vázquez da Silva et al. (2000)
CO_2+diéthyle oxalate, éthyle laurate, et dibutyle phthalate	PR, SRK	VDW1, VDW2, PGR, HV	Cheng et al. (2001)
CO_2+ éthyle benzoate, diéthyle succinate et isoamyle acétate	PR, SRK	VDW1, VDW2, PGR, HV	Feng et al. (2001)
chloroforme	PR	VDW1, WS	Scurto et al. (2001)
1-hexanole, 1-heptanole	PR	WS	Elizalde-Solis et al. (2003)
1-Propanole	SRK	HV	Secuianu et al. (2003)
CO_2+Styrène	PR	VDW1	Akgün et al. (2004)
hexène et 2-Ethyle-1-Butene	PR	VDW2	Byun et al. (2004)
Systèmes asymétriques (CO+alcanes, CO_2 +alcanes, méthane+alcanes, éthane+alcanes)	PT	Plusieurs règles de mélanges	Gao et al. (2004)
1-Butanole	SRK	HV	Secuianu et al. (2004)
octane, cyclohexane et benzène	PHSC	VDW1	Zhiyi et al. (2004)
éthyle caproate, éthyle caprylate et éthyle caprate	PR, SRK	VDW1, VDW2, PGR, HV	Hwu at al. (2004a)
diéthyle méthyle malonate, diéthyle éthyle malonate et diéthyle *n*-butyl malonate	PR, SRK	VDW1, VDW2, PGR, HV	Hwu at al. (2004b)
CO_2+isopropyl acétate, diéthyle carbonate, et éthyle butyrate	PR, SRK	VDW1, VDW2, PGR, HV	Cheng et Chen (2005)
CO_2+benzène, toluène, *m*-xylène, chlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène, alcools à bas poids moléculaire, amides et un solide, hexachlorobenzène	PR	VDW2	Jha et Madras (2005b)

Tableau I.5: Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre liquide vapeur à pressions élevées des systèmes binaires

Systèmes étudiés	EdE Utilisée	Règle de Mélange	Référence
Méthanole + Azote	SRK	VDW1	Laursen et Andersen (2002)
30 systèmes (alcanes, cyclo-alcanes, aromatiques) + Azote	PC-SAFT	VDW1	Garcıa-Sánchez et al. (2004)
CO_2 + Composés aromatiques	SAFT	RM-1	Yang et Zhong (2005)
Acétone, Ethanole, Dichlorométhane	PR, SAFT	VDW2	Stievano et Elvassore (2005)
acétate de (méthyle, éthyle, propyl, butyle, pentyle, et héxyle)	PR	VDW2	Byun et al. (2006)
perfluoroalcanes	SAFT	VDW1	Dias et al. (2006)
n-alcanes	PRSV	WS	López et Cardona (2006)
acétate de méthyle	PR	VDW2	Schwinghammer et al. (2006)
n-pentane + Azote	PR, PC-SAFT	VDW1	Silva-Oliver et al. (2006)
2-propanol, 2-butanol, or 2-pentanol + Azote	PR, PT	VDW1, VDW2, MH	Weng et al. (2006)
2-hydroxyethyl méthacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, et 2-hydroxypropyl méthacrylate	PR	VDW2	Byun et Choi (2007)
hexafluoroéthane	PR_MC	WS	Valtz et al. (2007)
n-heptane+ Azote	PR, PC-SAFT	VDW1	Garcıa-Sánchez et al. (2007)
n-nonane+ Azote	PR, PC-SAFT	VDW1	Silva-Oliver et al. (2007)
Nitrogène+ n-nonane	PR, SAFT	VDW1	Guadalope et al. (2007)
n-hexane + Azote	PR, PC-SAFT	VDW1	Eliosa-Jiménez et al. (2007)
éthers cyclique + chlorohexane	SAFT	RM-2	Bandrés et al. (2008)
progestérone	PR	VDW2	Favareto et al. (2008)
pyrrole	PR	MKP	Kulik et al. (2008)
diéthyle carbonate diméthyle carbonate	PR, PRSV	VDW1, PGR	Lu et al (2008)
méthyle cyclopentane et isopropyl cyclohexane	PPR78	VDW1	Vitu et al. (2008)
n-alcools	PR	WS	López et al. (2009)
pyrrole	PT	MKP	Thamanavat et al. (2009)
n-decane+ Azote	PR, PC-SAFT	VDW1	Garcıa-Sánchez et al. (2009)
n-octane+ Azote	PR, PC-SAFT	VDW1	Eliosa-Jiménez et al. (2009)
ethylène + copolymer + co-solvant	PC-SAFT	RM-1	Arce et Aznar. (2010)
imidazolium + CH_4	PC-SAFT	RM-1	Ji et al (2012)
CO_2 + alkan-1-ol	PC-SAFT	RM-1	Gil et al. (2012)
Mélange des Haloalcanes	PC-AFT, SAFT+EdE cubique	RM-1	Polishuk. I et al.(2013)
CO_2 + Methyldiethanolamine	PC-SAFT	RM-1	Pahlavanzadeh et Baygi (2013)
CO_2, H_2S + alkanolamine	CTS	RM-1	Arredondo et Medeiros (2013)

I.2.2. Modèle de Ziger et Eckert

Ziger et Eckert (1983) (ZE) ont développé leur corrélation semi empirique en se basant sur la théorie de la solution régulière et l'EdE de van der Waals. Dans ce traitement l'EdE et les règles de mélange sont utilisées pour évaluer le coefficient de fugacité du soluté solide dans la phase supercritique en termes de paramètres de solubilité du soluté et du solvant. Le paramètre de

solubilité de Hilderband, δ, est un indicateur de l'intensité des forces intermoléculaires présentes dans le soluté ou le solvant et il est défini comme étant la racine carrée de la densité de l'énergie de cohésion. Ils ont alors proposé l'équation :

$$\log_{10}\left(\frac{y_2 P}{P_2^{sat}}\right) = a_0\left[\frac{\delta_2 v_2^L}{2.3RT}\frac{\delta_1}{y_1}\left(2-\frac{\delta_1}{\delta_2 y_1}\right)-\log_{10}\left(1+\frac{\delta_1^2}{P}\right)\right]+a_1 \qquad \text{(I.24)}$$

Avec y_1, y_2 sont respectivement les fractions molaires du solvant et du soluté solide dans la phase supercritique; P est la pression totale; P_2^{sat} est la pression de sublimation du soluté solide; δ_1, δ_2 sont respectivement les paramètres de solubilité du solvant et du soluté solide; R est la constante universelle des gaz; v_2^L est le volume molaire du soluté solide à l'état liquide; a_0, a_1 sont des paramètres ajustables à partir des données expérimentales.

I.2.3. Modèle de Adachi et Lu

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

$$\ln y_2 = a_0 + (a_1 + a_2\rho_1 + a_3\rho_1^2)\ln\rho_1 + \frac{a_4}{T} \qquad \text{(I.25)}$$

I.2.4. Modèle de del Valle et Aguilira

En étudiant la solubilité d'huiles végétales dans le CO_2 supercritique, del Valle et Aguilera (1988) (dVA) ont trouvé que lorsque des valeurs de ($a_0 + a_2/T$) de (I.23) pour une série d'isothermes sont tracées en fonction $\frac{1}{T}$ une ligne droite est obtenue. La pente de cette ligne serait équivalente à la constante a_2 de (I.23). Pour tenir compte du changement de l'enthalpie de la vaporisation avec la température, ils ont proposé la modification suivante à l'équation de Chrastil:

$$\ln y_2 = a_0 + a_1\ln\rho_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} \qquad \text{(I.26)}$$

I.2.5. Modèle de Kumar et Johnston

Le modèle de Kumar et Johnston (1988) (KJ) provient de leur observation que la relation qui existe entre le logarithme de la solubilité $(ln(y_2))$ et le logarithme de la densité $(ln(\rho_1))$ et dans certains cas entre le logarithme de la solubilité $(ln(y_2))$ et la densité (ρ_1) dépendent du système. Ainsi leur modèle se présente sous la forme suivante :

$$\ln y_2 = a_0 + a_1\rho_1 + \frac{a_2}{T} \qquad \text{(I.27)}$$

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

I.2.6. Modèle de Bartle

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

$$\ln E = k_0 + k_1 \rho_1 \tag{I.28}$$

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

$$E = y_2 P / P_2^{sub} \tag{I.29}$$

Où P_2^{sub} est la pression de sublimation du soluté solide. Les paramètres k_0 et k_1 du modèle sont obtenus par régression des données expérimentales. Selon ces auteurs, ce formalisme permet la corrélation de la solubilité de corps dissous aux différentes températures par une seule équation simple. Cependant, l'équation ci-dessus est strictement limitée aux systèmes pour lesquels la pression de sublimation de corps dissous est disponible. Pour cette raison, Bartle et al. ont reformulé l'équation (I.28) en introduisant une pression de référence, P^{ref} , de 1 bar et d'une densité de référence, ρ_1^{ref} , de 700 kg/m^3. Cette dernière a été choisie puisque elle figure habituellement dans le domaine des données expérimentales à toutes les températures. En appliquant la définition du facteur d'amélioration de l'équation (I.29) et la relation $\ln P_2^{sub} = A + B/T$ pour la pression de sublimation, le modèle de Bartle et al., s'écrit :

$$\ln \frac{y_2 P}{P^{ref}} = a_0 + a_1(\rho_1 - \rho_1^{ref}) + \frac{a_2}{T} \tag{I.30}$$

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

I.2.7. Modèle de Yu

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

$$y_2 = c_0 + c_1 P + c_2 P^2 + c_3 PT(1 - y_2) + c_4 T + c_5 T^2 \tag{I.31}$$

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

I.2.8. Modèle de Gordillo

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

$$\ln y_2 = d_0 + d_1 P + d_2 P^2 + d_3 PT + d_4 T + d_5 T^2 \tag{I.32}$$

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

I.2.9. Modèle de Mendez-Santiago et Teja

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

$$T \ln E = A + B\rho_1 \tag{I.33}$$

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

$$T \ln E = -[A + B(\rho_1 - \rho_{c,1})] + \frac{V_2(P - P_2^{sub})}{R} - T \ln \varphi_1 \tag{I.34}$$

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. Méndez-Santiago et Teja ont constaté la dominance du premier terme et ils ont montré que les constantes *A* et *B* sont indépendantes de la température de telle sorte que les données de solubilité à différentes températures se situent sur une ligne droite en accord avec l'équation (I.33). Par conséquent, les auteurs du modèle l'ont proposé comme un excellent test d'uniformité des données de la solubilité pour différentes isothermes.

Bien que Méndez-Santiago et Teja n'ont signalé aucune limite supérieure pour la densité dans l'Equation. (I.34) 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 Méndez-Santiago et Teja (1999) 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 :

$$T \ln y_2 P = A' + B'\rho_1 + C'T \tag{I.35}$$

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

I.2.10. Modèle de Jouyban

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

logarithme de la densité du solvant dans un certain domaine de pression et de la température. Ils ont alors proposé un modèle empirique qui tient compte de ces différentes constations :

$$\ln y_2 = M_0 + M_1 P + M_2 P^2 + M_3 PT + M_4 \frac{T}{P} + M_5 \ln \rho_1 \tag{I.36}$$

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

I.2.11. Modèle de Ferri

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

$$r = \frac{y_2 P}{P_{ref}} \exp\left\{ \frac{\alpha \Delta H_2^{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{fus}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{v_2^s P}{RT} \right\} \tag{I.37}$$

En plus des variables intensives (P, T, y_2) le groupe adimensionnel est fonction aussi des propriétés de fusion du soluté solide (enthalpie de fusion, ΔH_2^{fus}, la température de fusion, T_2^{fus}) et de son volume molaire (v_2^s).

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

$$r = a_0 \left(\frac{\rho_1}{\rho_{c,1}} \right)^{a_1} \tag{I.38}$$

$$r = b_0 e^{b_1 \left(\frac{\rho_1}{\rho_{c,1}} \right)} \tag{I.39}$$

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

$$y_2 = r \frac{P_{ref}}{P} \exp\left\{ \frac{\alpha \Delta H_2^{fus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^{fus}} \right) + \frac{v_2^s P}{RT} \right\} \tag{I.40}$$

Selon l'allure que prend le paramètre adimensionnel en fonction de la densité du solvant (équation I.38 ou I.39) les paramètres ajustables à partir des données expérimentales sont $\alpha, a_0 \, et \, a_1$ ou bien $\alpha, b_0 \, et \, b_1$.

I.2.13. Modèle de Sparks

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 (Sparks et al., 2008):

$$c_2^* = \rho_{r,1}^{(a_0+a_1+a_2\rho_{r,1}^2)} \exp\left(b_0 + \frac{b_1}{T_r} + \frac{b_2}{T_r^2}\right) \quad \text{(I.41)}$$

$$\text{Avec } c_2^* = \frac{c_2}{\rho_{c,1}};\ \rho_{r,1} = \frac{\rho_1}{\rho_{c,1}};\ T_r = \frac{T}{T_{c,1}} \quad \text{(I.42)}$$

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

I.3. Revue des travaux de modélisation des équilibres solide vapeur à pressions élevées.

Après avoir passé en revue les principales méthodes utilisées pour la modélisation de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique, les travaux de mesures expérimentales et de modélisation de la solubilité de solutés solides dans le dioxyde de carbone sont récapitulés dans les tableaux I.6a, I.6b et I.6c. Les tableaux montrent les systèmes étudiés pour indiquer le domaine d'application et les méthodes de modélisation. Concernant les systèmes étudiés, la majorité des travaux sont d'un intérêt pour l'industrie pharmaceutique. Le reste concerne les industries alimentaires et cosmétiques, (Simoussa, 2010).

I.3.1. Modélisation par les équations d'état

Les tableaux I.6a, I.6b et I.6c montrent que l'EdE de PR est la plus citée comme modèle pour la corrélation de la solubilité de soluté solide dans le dioxyde de carbone supercritique. Ceci est du au fait que l'objectif principal de plusieurs travaux publiés n'est pas la modélisation, même si la précision de représentation des données expérimentales est très souvent loin du niveau requis, par contre l'EdE de PR est utilisée généralement à cause de sa simplicité relative. En outre les EdE complexes nécessitent les propriétés des corps purs qui ne sont pas disponibles pour le type de composés cités dans le tableau I.6c.

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

$$OF = \sum_{i=1}^{N} \frac{\left|y_{2,i}^{\exp} - y_{2,i}^{cal}\right|}{y_{2,i}^{\exp}} \quad \text{(I.43)}$$

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

$$AARDy_2(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{\left|y_{2,i}^{\exp} - y_{2,i}^{cal}\right|}{y_{2,i}^{\exp}} \quad \text{(I.44)}$$

$$AQDSy_2(\%) = 100\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(y_{2,i}^{\exp} - y_{2,i}^{cal}\right)^2} \quad \text{(I.45)}$$

Les travaux d'Economou et al. (1992), Zhong et Yang (2002) et de Yang et Zhong (2005) sont les rares travaux ou il est rapporté l'utilisation d'EdE complexe (SAFT) et concernent d'ailleurs les même composés. Même la qualité de corrélation obtenue par l'EdE de SAFT, dans le travail de ces derniers, n'était pas meilleure que celle obtenue par l'EdE cubique de PR modifiée par Stryjek et Verra (1986) (PRSV). Cependant, les travaux qui ont examiné en détail l'application des EdE cubiques pour la corrélation de la solubilité des solutés solides dans un fluide supercritique sont ceux rapportés par Ashour et al. (2000), Ruckenstein et Shulgin (2001) et par Coimbra et al. (2006a). Ashour et al. ont utilisé les EdE cubiques de PR et de SRK combinées avec les règles de mélanges de van der Waals (VDW1 et VDW2), de Panagiotopoulos et Reid (1986) (PGR) et de Mukhopadhyay et Rao (1993) (MPR) pour corréler les données de solubilité de 41 systèmes binaires de mélanges fortement asymétriques composés de fluides supercritiques (dioxyde de carbone, éthane, éthylène, fluoroforme (CF_4), monochlorotrifluorométhane ($CClF_3$)) et de solides organiques (acides, alcools, aromatiques polynucléaires). Coimbra et al. ont utilisé les EdE cubiques de PR, de SRK et de PTV (Valderrama, 1990) combinées avec les règles de mélanges VDW1, VDW2, PGR et MPR pour corréler les données de solubilité de 4 anti-inflammatoires non stéroïdiens dans le CO_2 supercritique, (Simoussa, 2010).

A partir des études de corrélations des données de solubilité par les EdE, mentionnées dans les tableaux I.6a, I.6b et I.6c d'une manière générale, ou particulièrement celles citées plus haut, les conclusions qui peuvent être tirées quant à la représentation de la solubilité de soluté solide par les EdE sont les suivantes :

- La complexité de l'équilibre solide phase supercritique de mélanges fortement asymétriques dûe à la présence des molécules volumineuses et polaires du soluté solide et des molécules petites et de faible polarité du solvant, fait en sorte qu'il n'y a pas d'EdE donnée avec une règle de mélange donnée qui peut représenter toutes les données d'équilibre pour tout les composés dans tout le domaine de température et de pression. Ceci est expliqué par les déviations qui peuvent varier largement pour un modèle donné d'un système binaire à un autre et parfois pour le même système d'une isotherme à une autre.
- Une forte sensibilité des déviations aux données des propriétés des corps purs (température critique, pression critique, facteur acentrique, pression de sublimation et volume molaire du soluté solide). Les données expérimentales de ces propriétés sont souvent non disponibles. Elles sont alors estimées par les méthodes de contributions de groupes. Même pour ces méthodes, vu leur importance, les efforts pour améliorer leur pouvoir de prédiction de ces propriétés n'ont pas cessé (Nannoolal et al., 2004) ; Nannoolal et al., 2009 ; Nannoolal et al., 2008). Coimbra et al. (2006a) ont examiné la sensibilité des déviations aux méthodes d'estimation des propriétés critiques et du facteur acentrique des solutés solides. Ils ont remarqué de très fortes variations des valeurs calculées de la solubilité. Tandis que Valderrama et Zavaleta (2005) ont étudié la sensibilité des déviations aux valeurs de la pression de sublimation des solutés solides. Ils ont constaté qu'une variation de ±10% de la valeur de la pression de sublimation du soluté solide peut produire une déviation de 5% à 19% de la solubilité calculée.
- Les équations de type SAFT n'ont pas été utilisées pour la corrélation des équilibres solutés solides-fluide supercritique à pressions élevées malgré leurs capacités prédictives par rapport aux équations d'état cubiques démontrées dans les travaux en rapport avec les équilibres liquide-vapeur, (Simoussa, 2010).

I.3.2. Modélisation par les modèles basés sur la densité du solvant

En ce qui concerne l'utilisation des modèles basés sur la densité du solvant pour la corrélation des données expérimentales de la solubilité de solutés solides dans une phase supercritique il faut noter que la majeure partie des travaux compilés dans les tableaux I.6a, I.6b et I.6c rapportent principalement des mesures expérimentales, et que la modélisation est souvent comme travail secondaire. C'est pourquoi il est fait souvent recours, dans ces travaux, aux modèles les plus simples, les plus connus et ceux qui nécessitent les moins de données de corps purs. En outre, chaque fois qu'un nouveau modèle est proposé des comparaisons sont faites avec les modèles précédents. De ce fait le modèle de CH est le plus cité dans la littérature, suivi des modèles de MT et de BR. Il faut noter aussi que la majorité des systèmes étudiés concernent des produits pharmaceutiques, (Simoussa, 2010).

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

Su et Chen (2007) se sont basés dans leur étude sur une base de données expérimentale de 57 produits pharmaceutiques (stéroïdes, antioxydants, antibiotiques, analgésiques et des produits de groupes fonctionnels spécifiques) ou ils ont comparé les performances de corrélation des modèles de CH et MT avec le modèle proposé dans un travail antérieur (Cheng et al., 2002). Dans leur modèle le volume molaire du soluté solide est le paramètre empirique à ajuster implicitement à partir des données de solubilité, puisque le logarithme de volume molaire est exprimé sous forme linéaire du logarithme de la densité du solvant. Il faut noter, cependant, que ce modèle requiert l'enthalpie de fusion et la température de fusion du soluté solide en plus des paramètres de solubilité du soluté et du solvant. En dépit de cette complexité les résultats rapportés ne suggèrent aucune supériorité de ce modèle par rapport aux modèles de CH et MT. AARD % globale moyenne dans ce travail est de 13,0% pour le modèle de MT, 12,7% pour le modèle de CH et 16,5% pour leur modèle, (Simoussa, 2010).

Sparks et al. (2008) ont pour leur part considéré des systèmes très étudiés dans la littérature (naphtalène, anthracène, fluorène, hydroquinone, 1,5-naphthalenediamine, et cholestérol) pour comparer leur modèle avec ceux de CH, dVA, AL, MT, et BR. Due à l'incohérence dimensionnelle

des modèles du type Chrastil, les auteurs de cette étude ont proposé des formes adimensionnelles pour les cinq modèles considérés en plus de leur modèle. Cependant aucune différence de performance n'a été constatée entre les deux formes. La comparaison montre que pour les modèles à trois paramètres ajustables (CH, MT et BR) les déviations sont très proches (16,5% à 17,9%). Pour le modèle à quatre paramètres ajustables de dVA la performance est meilleure avec une déviation de 13,4%. Le modèle de AL à cinq paramètres ajustables a une déviation globale moyenne de 11,8% tandis que celle du modèle (SP), à six paramètres ajustables, (Sparks et al., 2008) est la plus faible (8,5%).

Pour les études de corrélation de la solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques par les modèles semi empiriques mentionnés dans les tableaux I.6a, I.6b et I.6c d'une manière générale et en particulier les études explicitées plus haut, les conclusions suivantes sont à relever :

1. Il n'existe pas un modèle unique qui fonctionne pour toutes les situations pour les EdE vue la complexité du phénomène d'équilibre solide phase supercritique.
2. Même pour un système donné la qualité de corrélation peut varier largement avec les conditions de température est de pression, c'est pourquoi une erreur globale moyenne n'est pas suffisante pour évaluer la performance de corrélation.
3. Augmenter le nombre de paramètres empiriques ajustables n'améliore pas nécessairement la qualité de corrélation.

4. Les modèles qui dépendent des propriétés du soluté pur telles que les propriétés critiques, la température normale d'ébullition, la température du point triple, l'enthalpie de fusion et le paramètre de solubilité sont d'une part non pratiques, à cause de la non disponibilité de données expérimentales et précises d'un ou plusieurs de ces propriétés, et d'autre part ne garantissent nullement une supériorité absolue de la qualité de corrélation, (Simoussa, 2010).

Tableau I.6a. Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X, (Simoussa, 2010).

Systèmes étudiés	Modèles utilisés	Référence
2,3-dimethy1-naphthalene, 2,6-dimethyl naphtalène, Phénanthrène et acide Benzoïque	PR	Kurnlk et al. (1981)
Aromatiques, polynucléaires (naphtalène, phénanthrène, pyrène, anthracène)	SAFT	Economou et al. (1992)
Naproxène	PR, SRK	Ting et al. (1993)
Nifedipine et Nitrendipine	CH, KJ	Knez et al. (1995)
Aromatiques polycycliques (pyrène, chrysène, perylène, et benzo [*ghi*]perylène)	BR	Miller et al. (1996)
Ketoprofen, Piroxicam, et Nimesulide,	KJ	Macnaughton et al. (1996)
15 solutés solides dans 4 fluides supercritiques	CH, ZE et leur modèle	Guigard et Stiver (1998)
Antioxydants (acide ascorbique, ascorbyle palmitate, acide gallique, propyl gallate, lauryle gallate, α-tocophérol acide succinique et butyle hydroxyle anisole)	PR	Cortesi et al. (1999)
β-carotène	PR	Mendes et al. (1999)
Aromatiques	MT	Mendez-Santiago et Teja (1999)
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)

Tableau I.6b. Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X (suite) , (Simoussa, 2010).

Systèmes étudiés	Modèles utilisés	Référence
Acide Palmitique	SRK, YU	Gordillo et al. (2004)
♀♀Cholestérol et ces esters	CH, KJ, PR	Huang et al. (2004a)
Aspirine	CH, KJ, PR	Huang et al. (2004b)
Colorants de dispersion de bleu 79:1, rouge 82 et jaune modifié 119	CH, MT	Lin et al. (2004)
Coenzyme Q10	CH	Matias et al. (2004)
Acide 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoïque (acide syringique) et acide 4-hydroxy-3-methoxybenzoïque (acide vanilliné)	CH, PR	Murga et al. (2004)
δ-tocophérol	PR, CH	Pereira et al. (2004)
2,3-dimethylnaphthalène, 2,6-dimethylnaphthalène, 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)

Tableau I.6c. Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur l'équilibre solide phase supercritique des systèmes binaires de dioxyde de carbone + X (suite)

Systèmes étudiés	Modèles utilisés	Référence
Diamines (1,5-naphthalediamine, 4,4_-diaminodiphénylméthane, 1,10-décanediamine et 1,12-dodécanediamine)	CH, MT, PR	Khimeche et al. (2007)
Vanillines	CH	Knez et al. (2007)
Composés phénoliques	CH, RST	Saldana et al. (2007)
Acide 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)
Acide *o*-phthalique et 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, 1,10-décanediamine 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)

I.4. Revues des travaux de modélisation des équilibres de phases par les réseaux de neurones artificiels

Durant les dernières années la littérature scientifique relative aux RNA s'est enrichie considérablement par la publication des travaux relatant des applications diverses telles que la corrélation de données expérimentales, diagnostics des défaillances des machines, contrôle de qualité, traitement de signal, modélisation et contrôle des procédés, 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 notions fondamentales sur RNA et la méthodologie adoptée dans ce travail pour la modélisation neuronale des équilibres de phases sont décrites dans le chapitre III.

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.

En ce qui concerne leurs applications pour la corrélation et la prédiction des propriétés physiques et les équilibres de phase le nombre de travaux publiés est très peu comparativement aux autres applications en génie chimique. Les tableaux I.7a et I.7b résument les travaux relatifs à l'estimation des propriétés physiques et les équilibres de phases par les RNA. Les tableaux montrent que les RNA de type "feedforward" (FFNN) sont les plus utilisés du fait que c'est le type le plus adapté aux problèmes de régression de données. En outre c'est le type de RNA par défaut pour le programme du langage de calcul scientifique MATLAB, bien connu et souvent cité comme étant le support d'application utilisé. Torrecilla et at. (2008) ont exploré différents types de RNA (Régression linéaire multiple (MLR), régression quadratique multiple (MQR), et les réseaux non linéaires de fonction de base radiale (RB) et perceptron multicouches (MLP)) pour la prédiction de la solubilité de dioxyde de carbone dans les liquides ioniques. Bernazzani et al. (2006) ont utilisé un RNA récurrent (RecNN) pour prédire l'énergie libre de Gibbs de solvatation dans l'eau à partir de la structure moléculaire et les groupes fonctionnels du composé. Les travaux listés dans les tableaux I.7a et I.7b peuvent être classés en trois groupes selon le type d'application d'estimation (pour la corrélation et/ou la prédiction) : les applications des RNA pour l'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et des fractions pétrolières; les applications des RNA pour l'estimation des équilibres liquide vapeur des mélanges et les applications pour l'estimation de la solubilité des solutés solides, (Simoussa, 2010).

Concernant les applications pour l'estimation des propriétés physiques, habituellement estimées par les méthodes de contribution de groupes, telle que le point normal d'ébullition, la température critique, la pression critique, la pression de vapeur des liquides, la capacité calorifique et enthalpie de vaporisation, entre autres, elles ont été passées en revue par Taskinen et Yliruusi (2003). On cite encore les travaux de Boozarjomehry et al. (2005) pour la caractérisation de propriétés critiques, facteur acentrique et poids moléculaire des substances pures et des fractions pétrolières, de Darwish (2007) pour la corrélation de la température critique, pression critique et température normale d'ébullition des *n*-alcanes de longues chaînes , de Sozen et al. (2007) pour la prédiction des propriétés volumétriques et thermodynamiques d'un réfrigérant, de Souahi et al. (2008) et de Mohammadi et al. (2008) pour l'estimation des propriétés critiques et facteur acentrique des fractions pétrolières, et de Lazzus (2009a) pour la corrélation de la pression de

vapeur de composés solides organiques et inorganiques. Il faut noter le couplage des méthodes de contribution de groupes aux RNA dans les travaux de Fekrache et Chitour (2008) pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières, de Valderrama et al. (2009) pour la prédiction de la densité des liquides ioniques, et de Lazzus (2009b) pour la prédiction des propriétés PVT des liquides ioniques.

Bien que les premiers travaux citant l'application potentielle des RNA pour le calcul des équilibres de phases (Petersen et al., 1994 ; Guimaraes et McGreavy, 1995 ; Sharma et al., 1999) datent de l'avant dernière décennie, les tableaux I.7a et I.7b montrent que la majorité n'est apparue qu'après l'année 2004. Urata et al. (2002) ont estimé l'ELV en employant deux perceptrons multicouches. Les paramètres d'entrée pour le premier sont le point normal d'ébullition divisé par le poids moléculaire, densité et moment dipolaire des deux composants, la sortie est le signe négatif ou positif. La sortie du premier plus une entrée supplémentaire (fraction molaire d'un des deux composants dans la phase liquide), constituent les entrées du second MLP. La sortie est le logarithme du coefficient d'activité pour ce composant. Les coefficients d'activité sont ensuite utilisés pour le calcul de l'ELV. Ganguly (2003) a employé les fonctions de base radiale pour estimer l'ELV pour plusieurs systèmes binaires et ternaires.

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

Schmitz et al. (2006) ont utilisé les FFNN et PNN (sont des formes de réseaux de fonctions de base radiales RBF) pour les problèmes de stabilité de phase. Coquelet et al. (2006) ont mentionné sans détail l'utilisation de MLP pour la représentation de système ternaire constitué du diméthyle éther et les réfrigérants *R134a* et *R125*. Karimi et Yousefi (2007) pour leur part ont utilisé les RNA de façon identique à celle de Mohanty (2005) pour un calcul flash de systèmes de réfrigérants avec CO_2 et CS_2. Dans le travail de Nguyen et al. (2007) le problème de point de bulle des systèmes ternaires (Eau–éthanol–2-propanol. Ethanol–1-propanol–Eau) purs et saturés de sels (*NaCl*, *KCl* et $CuSO_4$) est estimé par les RNA. Le réseau optimisé a une topologie de 8:6:7:4 dont les huit entrées sont les fractions molaires des trois composés dans la phase liquide, la température critique, la pression critique et le facteur acentrique du solvant et les rayons du cation et de l'anion du sel. Les quatre sorties sont la température de bulle et les fractions molaires des trois composés dans la phase vapeur, (Simoussa, 2010).

Yamamoto et al. (2007) ont utilisé les RNA pour prédire les constantes du modèle de coefficient d'activité de Margules. Ce modèle avec les constantes prédites est alors utilisé pour estimer l'ELV de 436 systèmes binaires. Le RNA proposé par Ghanadzadeh et Ahmadifar (2008)

utilise trois entrées (pression, fractions molaires de l'un des constituants du binaire dans les deux phases) et calcule la température comme sortie.

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

Simoussa et al., 2008 ont utilisé les RNA de type MLP pour l'estimation des propriétés de six équilibres liquide-vapeur où les résultats ont montré une supériorité nette de modèle conçu par rapport aux modèles classiques.

Tableau I.7a. Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives à l'application des RNA pour l'estimation des propriétés physiques et les équilibres de phases, (Simoussa, 2010).

Type de RNA	Type d'application	Référence
Non mentionné	Estimation du coefficient d'activité basée sur la méthode de contribution de groupes	Petersen et al. (1994)
Non mentionné	Estimation de l'ELV en termes de point de bulle du mélange binaire benzène -toluène	Guimaraes et McGreavy (1995)
FFNN	Prédiction de la solubilité aqueuse de produits pharmaceutiques basée sur la topologie moléculaire	Huuskonen et al. (1998)
FFNN	Equilibre liquide vapeur de mélanges binaires	Sharma et al. (1999)
FFNN	Equilibre liquide vapeur de système électrolytes-mélanges de solvants.	Iliuta et al. (2000)
FFNN	Solubilité de C_{60} dans plusieurs solvants.	Kiss t al. (2000)
Non mentionné	Constante de la loi de Henry pour les systèmes composés organiques-eau à 25°C.	English et Carroll (2001)
FFNN	Propriétés thermodynamiques d'hydrocarbones halogénés	Scalabrin et al. (2002)
FFNN	Equilibres chimiques	Havel et al. (2002)
FFNN hybride	Détermination des règles de mélanges pour l'EdE de BACK.	Bravo-Sanchez et al. (2002)
FFNN	Estimation de l'ELV de systèmes binaires contenant des hydrofluoroethers et composés polaires	Urata et al. (2002)
FBR	Estimation de l'ELV de systèmes binaires et ternaires :	Ganguly (2003)
FFNN	Estimation de l'ELV de systèmes complexes du procédé de synthèse de l'urée à partir de l'ammoniac et le CO_2.	Piotrowski et al. (2003)
FFNN	Propriétés thermodynamiques à partir de propriétés volumétriques	Laugier et Richon (2003)
FFNN	Equilibre L-V isobare de mélanges binaires (méthyle cyclohexane – toluène et Isopropanol–méthyle isobutyl cétone) en termes de coefficients d'activité.	Bilgin (2004)
FFNN	Solubilité de l'anthracène dans des solvants organiques en systèmes ternaires	Jouyban et al. (2004)

Tableau I.7b. Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives à l'application des RNA pour l'estimation des propriétés physiques et les équilibres de phases. (Suite)

Type de RNA	**Type d'application**	**Référence**
FFNN	Propriétés critiques et facteur acentrique des corps purs et des fractions pétrolières.	Boozarjomehry et al. (2005)
FFNN	Modélisation de l'équilibre ternaire (isomères 2,6- et 2,7-diméthyle naphtalène dissout dans le CO_2 supercritique) d'adsorption	Jha et Madras (2005)
FFNN	Estimation de l'ELV de mélanges binaires (esters - CO_2 supercritique)	Mohanty (2005)
WNN	Solubilité de 25 anthraquinones dans le CO_2 supercritique	Tabaraki et al. (2005)
FFNN	Estimation de l'ELV de systèmes contenant des réfrigérants	Coquelet et al. (2006)
FFNN	Stabilité des phases pour les équilibres liquide-liquide-vapeur	Schmitz et al. (2006)
FFNN	Estimation de l'ELV d'un mélange binaire (CO_2-difluoromethane).	Mohanty (2006)
RecNN	Energie libre de Gibbs de solvatation dans l'eau.	Bernazzani et al (2006)
WNN	Solubilité de 21 colorants azoïques dans le CO_2 supercritique	Tabaraki et al. (2006)
FFNN	Température critique, pression critique, et température normale d'ébullition des *n*-alcanes de longues-chaînes	Darwish (2007)
FFNN	Propriétés volumétriques et thermodynamiques d'un réfrigérant	Sozen et al. (2007)
FFNN	Conductivité thermique du propane à pression atmosphérique	Karabulut et Koyuncu (2007)
FFNN	Densité de mélanges ethane-CO_2 et ethane-H_2S.	Laugier et al. (2007)
FFNN	Estimation de l'ELV de mélanges binaires contenant des réfrigérants	Karimi et Yousefi (2007)
FFNN	Estimation de l'ELV de mélanges binaires. Prédiction des constantes de l'équation de Margules et les constantes de l'équation de Reidel pour la pression de vapeur.	Yamamoto et Tochigi (2007)
FFNN	Solubilité de 40 produits pharmaceutiques dans le CO_2 supercritique	Jouyban et al. (2007)
FFNN	Propriétés critiques et facteur acentrique des fractions pétrolières.	Souahi et al. (2008)
FFNN	Température du point flash des corps purs	Gharagheizi et al. (2008)
FFNN	Propriétés critiques et facteur acentrique des fractions pétrolières.	Mohammadi et al. (2008)
FFNN	Conductivité thermique des gaz purs à pression atmosphérique	Eslamloueyan et Khademi (2008)
FFNN	Propriétés de transport (viscosité, conductivité thermique, tension superficielle et coefficient de diffusion de Fick) du système éthanol - eau.	Haelssig et al. (2008)
FFNN	Equilibre liquide vapeur de mélanges binaires (tert-butanol + 2-ethyl-1-hexanol) et (n-butanol + 2-ethyl-1-hexanol)	Ghanadzadeh, et Ahmadifar (2008)
FFNN	Solubilité des dérivées d'anthraquinone de l'anthrone et de xanthone dans le CO_2 supercritique.	Hemmateenejad et al. (2008)
FFNN	Constante de la loi de Henry pour l'équilibre liquide vapeur.	Safamirzaei et al. (2008)
FFNN hybride	Solubilité de α-pinène dans le CO_2 supercritique pour la modélisation de l'extraction par fluide supercritique.	Kamali et Mousavi (2008)
MLR, MQR, RB, MLP	Solubilité de CO_2 dans les liquides ioniques à des conditions sub et supercritiques.	Torrecilla et al. (2008)
FFNN	Pression de vapeur de composés solides organiques et inorganiques.	Lazzús (209a)
FFNN	Prédiction des propriétés ρTP des liquides ioniques	Lazzús (2009b)
FFNN	Densité des liquides ioniques	Valderrama et al. (2011)
FFNN	Solubilité de 2-naphtol dans le CO_2 supercritique	Bakhbakhi (2012)
FFNN	Solubilité des composés cycliques dans le CO_2 supercritique	Lashkarbolooki et al. (2013a)
FFNN	Estimation des propriétés de mélange huiles + SC-CO2	Lashkarbolooki et al. (2013b)
FFNN	Solubilités des solutés solides aromatiques dans le CO_2 supercritique	Vaferi et al. (2013)

Les travaux de Tabaraki et al. (2005), Tabaraki et al. (2006) et Hemmateenejad et al. (2008) concernent des produits de teinture ayant une relation la technique de teinture des textiles et des fibres polymériques par fluide supercritique (Supercritical Fluid Dyeing). Ils ont tous adopté une procédure similaire à celle de Jouyban et al. (2007) sauf que le nombre de descripteurs physico-chimiques calculés par le même logiciel HyperChem® pour la couche d'entrée du RNA est 6, 8 et 20 respectivement. Kamali et Mosavi (2008) ont couplé les RNA avec l'EdE de PR avec la règle de mélange de VDW2 pour prédire la solubilité de α-pinène dans le CO_2 supercritique. Pour 30 points expérimentaux le RNA à la température et la pression d'extraction comme entrée, la solubilité comme sortie et une couche cachée de trois neurones. En ce qui concerne les travaux de Bakhbakhi (2012), Lashkarbolooki et al. (2013a) et Lashkarbolooki et al. (2013b), la modélisation par les RNA a donné des résultats en bonne concordance avec les données expérimentales de la solubilité des composés considérés dans le CO_2 supercritique. De leur part vaferi et al. (2013) ont utilisé les RNA pour estimer la solubilité des composés aromatiques où la comparaison en termes d'erreur relative absolue moyenne (AARD) a montré la supériorité de modèle neuronale conçu par rapport les deux équations d'état SAFT et PR (AARD varie entre 7.65 et 21.10%)

I.5. Conclusions

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

- Les procédés utilisant la haute pression, tels que la technologie des fluides supercritiques et la récupération assistée du gaz et pétrole, ont reçu une attention particulière durant les deux dernières décennies reflétée par le nombre croissant de travaux publiés relatifs aux mesures expérimentales et la modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques et le comportement de phases des composés traités dans ces procédés (produits pharmaceutiques, différents produits hydrocarbures, et leur mélange avec le dioxyde de carbone et l'azote).
- Vu son importance pour la simulation, la conception, le contrôle et l'optimisation de ces nouveaux procédés utilisant la haute pression, la modélisation des équilibres de phase dans le but de prédiction et/ou de corrélation a été et continue d'être le sujet d'intérêt de nombreux travaux de recherche.
- La modélisation des équilibres de phases liquide vapeur 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, très souvent faisant recours à certaines sortes d'empirisme par l'introduction de paramètres ajustables à partir des données expérimentales, (Simoussa, 2010).
- La complexité des équilibres liquide vapeur et solide phase supercritique de mélanges fortement asymétriques, fait en sorte qu'il n'y a pas d'EdE donnée avec une règle de mélange donnée qui peut représenter toutes les données d'équilibre pour tous les composés dans tout le domaine de température et de pression. Ceci est expliqué par les déviations qui peuvent varier largement pour un modèle donné d'un système binaire à un autre et parfois pour le même système d'une isotherme à une autre.
- La modélisation par les EdE est très sensible aux données des propriétés des corps purs (température critique, pression critique, facteur acentrique, pression de sublimation et volume molaire du soluté solide). Les données expérimentales de ces propriétés sont

souvent non disponibles. Leurs estimations par les méthodes de contributions de groupes est l'approche la plus appropriée pour accomplir les informations nécessaires pour la corrélation.

- L'approche simplificatrice des modèles semi empiriques basés sur la densité du solvant n'a pas encore abouti à un modèle unique pour une corrélation fiable de la solubilité du soluté solide dans un fluide supercritique avec ou sans solvant qui peut être utilisé pour tout les systèmes et pour tout le domaine de température et de pression, (Simoussa, 2010).
- Les difficultés d'estimation avec précision et aisance des équilibres liquide vapeur et la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques par les modèles paramétriques (EdE et modèles basés sur la densité du FSC) ont mené à des tentatives de modélisation par les RNA qui peuvent être qualifiés de modèle de boite noire.
- La modélisation neuronale, telle que appliquée dans les travaux antérieurs passés en revue, présente deux avantages par rapport à la modélisation paramétrique traditionnelle. Le premier est le fait de permettre de ne poser aucune hypothèse, à priori, sur la forme de relation qui unit les différentes variables, mais plutôt, de la déduire à partir des données. Le deuxième avantage est le fait de ne pas se fonder sur les spécifications des variables d'état et alors, elle est robuste aux erreurs de spécification qui affectent, au contraire, la modélisation paramétrique (Simoussa, 2008).
- Par conséquent, la modélisation neuronale constitue une alternative prometteuse, ou du moins un outil complémentaire, à la modélisation paramétrique, puisque les modèles neuronaux sont dotés de propriétés de non linéarité, d'approximateurs universels.
- Cependant, le défi auquel le modélisateur neuronal doit faire face est qu'il n'y a pas de théorie qui permet de déterminer le modèle neuronal optimal. Le développement d'un modèle neuronal relève plus de l'art que de la science, (Simoussa, 2010).
- Peu d'application des modèles EdE de type SAFT pour les équilibres solides-fluide supercritique.

II.1. Introduction

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

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

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

Bien qu'il existe un nombre très important de logiciels pour le calcul des équilibres de phases, leur utilisation n'est pas toujours possible dans un travail de recherche, car elle nécessite l'acquisition d'une licence pour les logiciels commerciaux, une autorisation des auteurs pour les applications shareware. L'objectif, donc, de ce chapitre est de présenter brièvement les notions de base pour le calcul de l'équilibre liquide vapeur et de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques par les EdE, et la mise en équation de ce calcul à travers l'application des EdE de PR, SRK et de PC-SAFT.

II.2. Potentiel chimique et critère d'équilibre de phases

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

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

$$dG = -SdT + VdP = 0 \quad \text{(II.1)}$$

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

$$dG^{\pi} = -S^{\pi}dT + V^{\pi}dP + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^{\pi} dn_i^{\pi} \quad \text{(II.2)}$$

L'équilibre du système ouvert implique que l'énergie de Gibbs totale, correspondant à la somme des énergies de Gibbs de chacune des phases existantes (système fermé), est également minimale, donc, l'équation (II.1) devient:

$$dG = \sum_{i=1}^{\pi} dG^{i} = 0 \quad \text{(II.3)}$$

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

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = ... = \mu_i^{\pi} \qquad i = 1,2,...,NC \quad \text{(II.4)}$$

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

$\mu_i(T,P,z) = \mu_i^0(T,P^\circ) + RT\ln\left(\frac{f_i}{P^\circ}\right)$**,** le système d'équation II.4 est équivalent à :

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = ... = f_i^{\pi} \qquad i = 1,2,...,NC \quad \text{(II.5)}$$

Les systèmes d'équations II.4 ou II.5 sont le point de départ de tous les calculs d'équilibres entre phases. Dans les cas particuliers de l'équilibre liquide vapeur et de l'équilibre solide phase supercritique l'équation II.5 s'écrit respectivement :

$$f_i^{V} = f_i^{L} \quad i = 1,2,...,NC \quad \text{(II.6)}$$

$$f_i^{s} = f_i^{SC} \quad i = 1,2,...,NC \quad \text{(II.7)}$$

II.3. Calcul de fugacités et de coefficient de fugacité

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

II.3.1. Fugacité du corps pur

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

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

$$G_i^{ig} = RT\ln P + C(T) \quad \text{(II.8)}$$

C(T) représente une constante d'intégration.

L'équation II.8 représente l'origine du concept de fugacité, puisque une équation analogue, où la pression est remplacée par une nouvelle propriété (fugacité), donne l'enthalpie libre d'un corps pur de fluide réel :

$$G_i = RT\ln f_i + C(T) \quad \text{(II.9)}$$

La différence entre les équations II.9 et II.8 représente l'écart par rapport à l'idéalité aux mêmes conditions de T et P. Cet écart défini par l'enthalpie libre résiduelle, G^{RES}, est l'origine de définition d'une autre propriété de corps pur, ϕ_i (coefficient de fugacité), pour la mesure de cet écart :

$$G_i^R \equiv G_i - G_i^{ig} = RT \ln \frac{f_i}{P} = RT \ln \phi_i \qquad \text{(II.10)}$$

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

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \ , \qquad \text{à } T = \text{Constante} \qquad \text{(II.11)}$$

Pour une équation explicite en variables Z_i et V :

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_\infty^v (1 - Z_i) \frac{dV}{V} - \ln Z_i + Z_i - 1 \quad , \qquad \text{à } T = \text{Constante} \qquad \text{(II.12)}$$

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

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

$$f_i^L(T,P) = P_i^{sat}(T).\phi_i^{sat}(T).\exp\left[\frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i^L(T,P)dP\right] \qquad \text{(II.13)}$$

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

II.3.2. Fugacité des mélanges

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

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,nj \neq n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z, \quad i = 1,...,NC \qquad \text{(II.14)}$$

Où : $\phi_i = \dfrac{f}{x_i P}$.

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

II.4. Approches de calcul des équilibres de phases

Il existe principalement deux types d'approches pour modéliser les équilibres entre phases, *l'approche symétrique* dite Phi/Phi "$\phi - \phi$" et *l'approche dissymétrique* dite Gamma/Phi "$\gamma - \phi$".

L'une ou l'autre de ces deux approches peuvent être choisies selon, la nature des constituants présents, ainsi que les conditions de pression et de température. Pour les hautes pressions et au voisinage des points critiques, l'approche "$\phi-\phi$" donne de meilleurs résultats. Aux basses pressions et pour des solutions fortement non idéales, l'approche "$\gamma-\phi$" est, généralement, mieux adaptée (Sandler, 1999).

II.4.1. L'approche dissymétrique

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

$$y_i\phi_i^V P = x_i\gamma_i f_i^L \ , \ i=1,2,...,NC \qquad \text{(II.15)}$$

En remplaçant la fugacité du constituant i dans la phase liquide par son expression de l'équation II.13, on obtient l'équation de base de la formulation "$\gamma-\phi$" de l'équilibre liquide vapeur.

$$y_i\phi_i^V P = x_i\gamma_i P_i^{sat}(T).\phi_i^{sat}(T).\exp\left[\frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i^L(T,P)dP\right], \ i=1,2,...,NC \qquad \text{(II.16)}$$

Ou encore

$$y_i\Phi_i P = x_i\gamma_i P_i^{sat}, \ i=1,2,...,NC \qquad \text{(II.17)}$$

$$\text{Avec} \quad \Phi_i = \frac{\phi_i^V}{\phi_i^{sat}}\exp\left[-\frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i^L(T,P)dP\right] \qquad \text{(II.18)}$$

Puisque le facteur de Poynting (le terme en exponentiel) est proche de l'unité pour les pressions basses et modérées le facteur Φ_i est réduit à ϕ_i^V / ϕ_i^{sat} .

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

II.4.2. L'approche symétrique

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

$$f_i^V = y_i\phi_i^V P = x_i\phi_i^L P = f_i^L \ ; \qquad i=1,...,NC \qquad \text{(II.19)}$$

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

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \; ; \; i = 1,...,NC \tag{II.20}$$

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

$$P = P(T, V^V, \mathbf{y}) \tag{II.21}$$

$$P = P(T, V^L, \mathbf{x}) \tag{II.22}$$

En principe, les équations II.19 à II.22 sont suffisantes pour trouver toutes les constantes d'équilibre ($K_i ; i = 1,...,NC$) d'un système multi-composants et multiphasiques. Ce type de calcul n'est pas limité seulement aux pressions élevées. Cependant une difficulté inhérente à cette approche est que les relations exprimant les EdE sont fortement non-linéaires. Leur résolution exige des méthodes de calcul itératif avec des caractéristiques d'initialisation et de convergence efficaces pour obtenir des solutions finales.

II.4.3. Calcul des équilibres liquide vapeur : mise en équations et algorithmes

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

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

$$x_i \phi_i^L - y_i \phi_i^V = 0, \; i = 1,..., \; NC \tag{II.23}$$

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

$$\phi_i^L = f_i(T, P, Z^L, \mathbf{x}), \; i = 1,..., NC \tag{II.24}$$

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

$$\phi_i^V = f_i(T, P, Z^V, \mathbf{y}), \; i = 1,..., NC \tag{II.25}$$

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

$$Z^L = Z(T, P, \mathbf{x}) \tag{II.26}$$

$$Z^V = Z(T, P, \mathbf{y}) \tag{II.27}$$

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

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i - 1 = 0 \tag{II.28}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i - 1 = 0 \qquad \text{(II.29)}$$

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

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

Les organigrammes de calcul de ces quatre problèmes sont donnés, respectivement par les figures II.1 à II.4 (Smith et al., 2001).

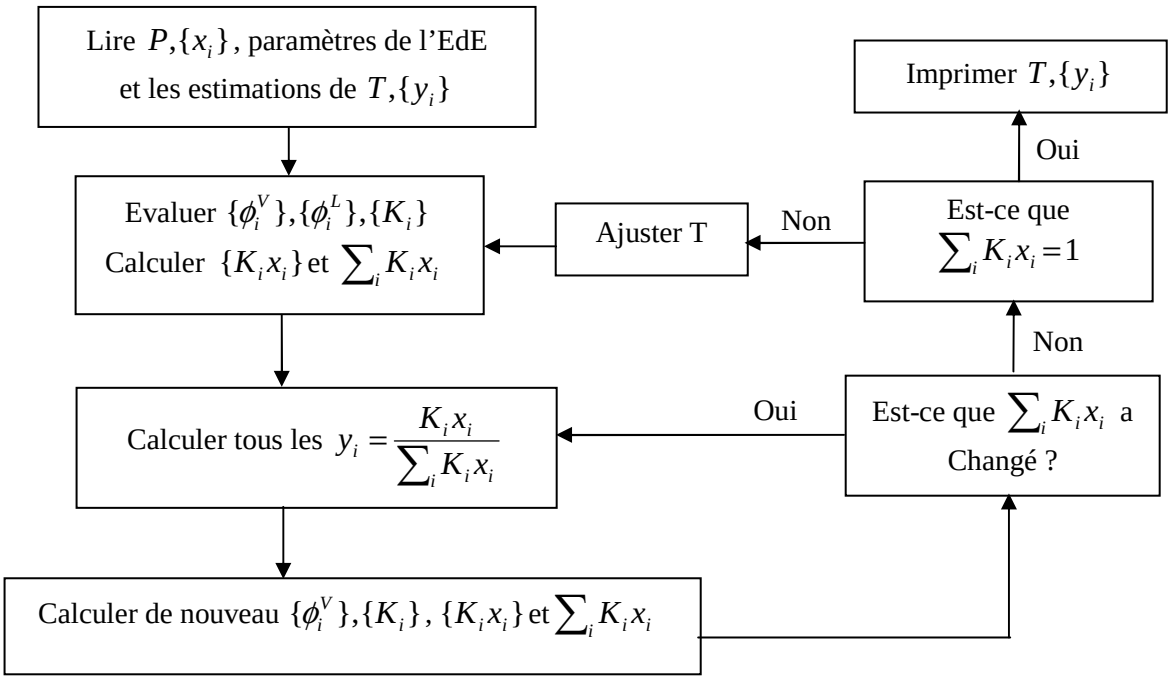


Figure II.1: Organigramme de calcul de la température de bulle par les EdE.

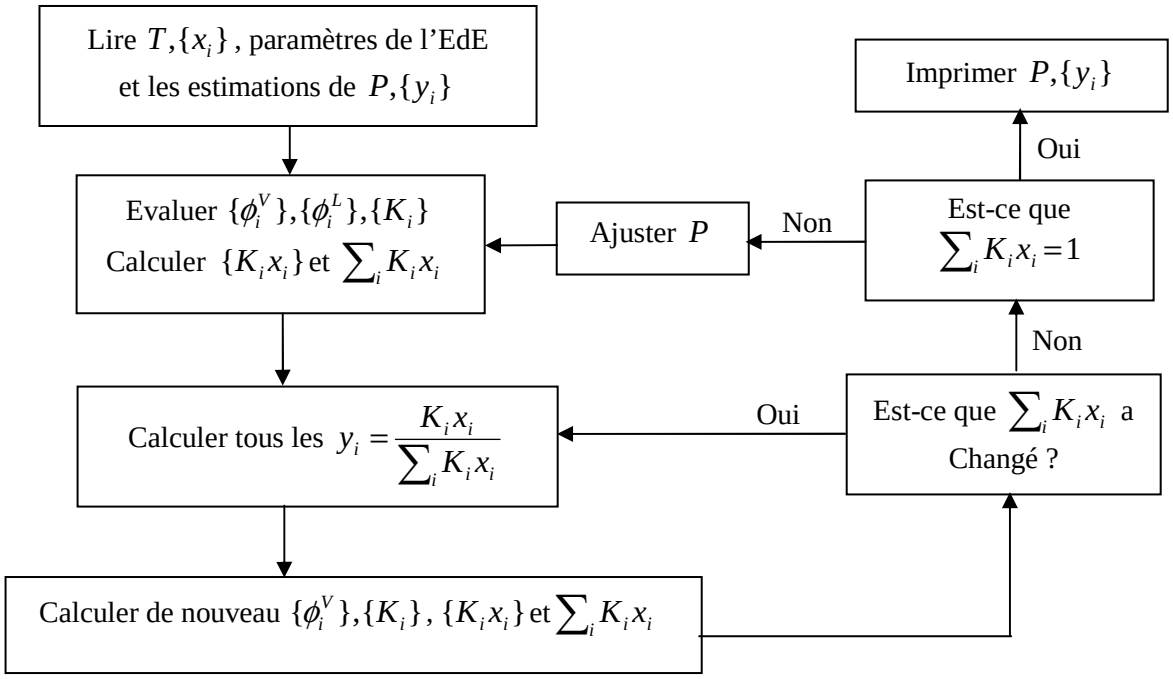


Figure II.2: Organigramme de calcul de la pression de bulle par les EdE.

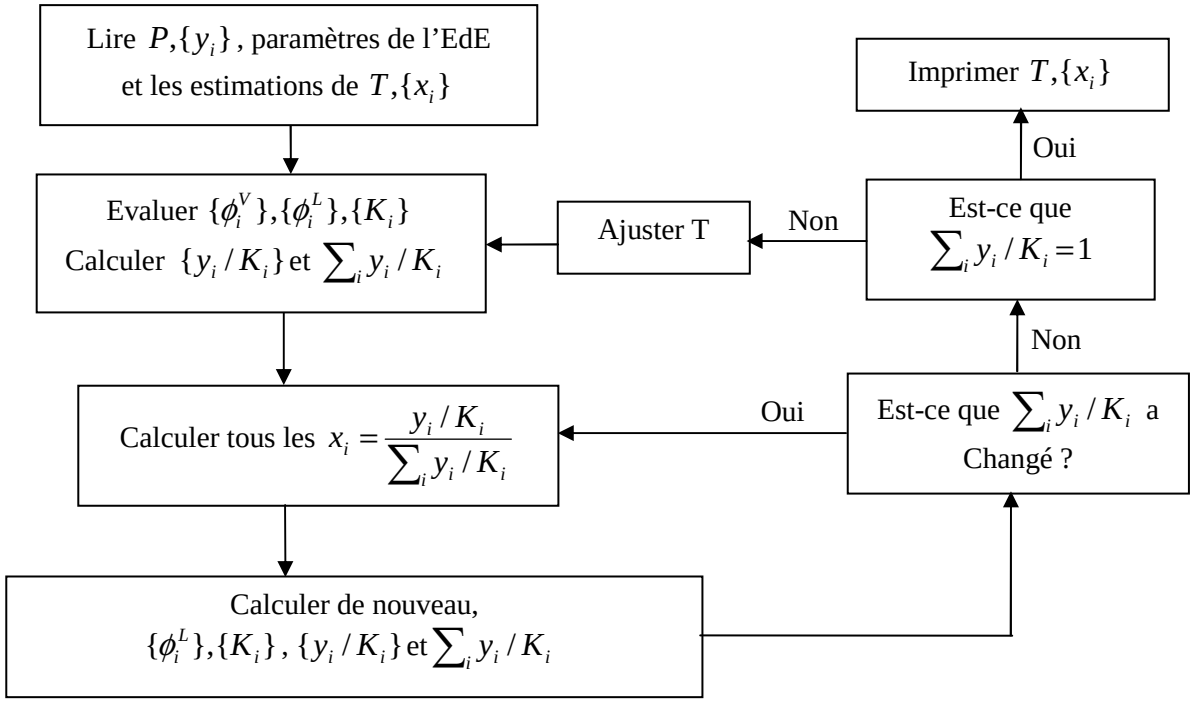


Figure II.3: Organigramme de calcul de la température de rosée par les EdE.

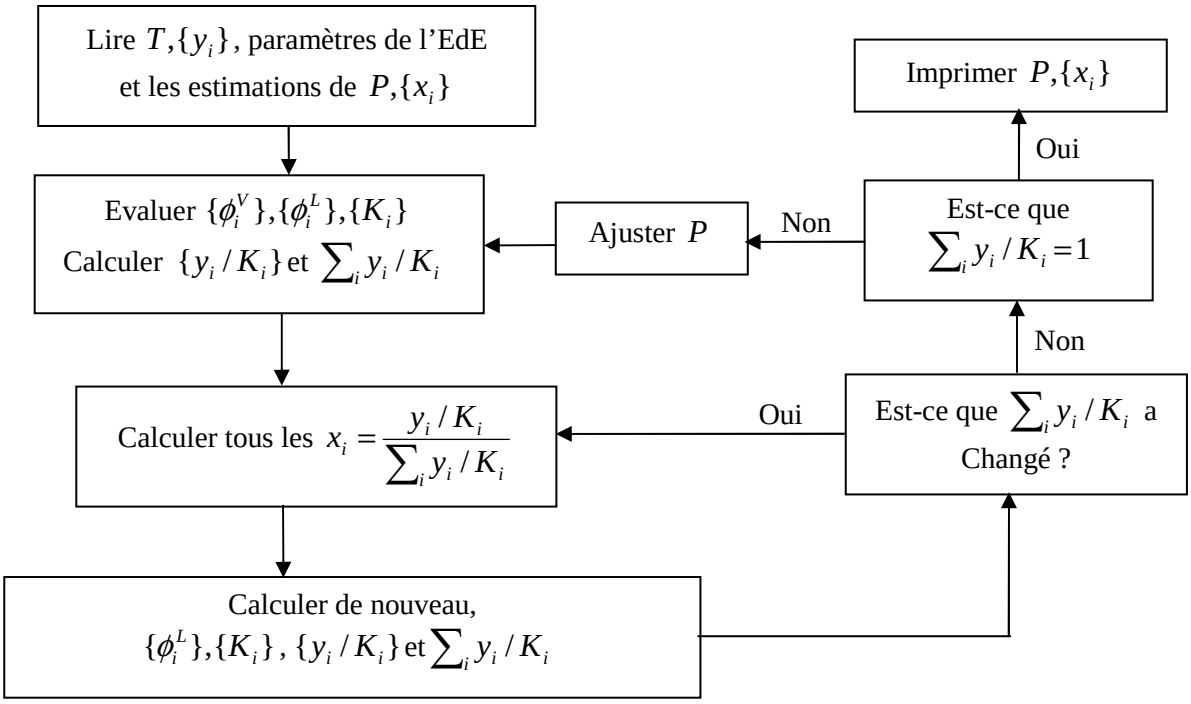


Figure II.4: Organigramme de calcul de la pression de rosée par les EdE.

II.5. Calcul de la solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques

Aux températures inférieures à la température du point triple un corps pur solide peut s'évaporer. L'équilibre solide vapeur est représenté sur un diagramme PT par la courbe de sublimation (Figure II.5). La pression de saturation (pression de sublimation) de cet équilibre à une température est généralement très faible est difficile à déterminer expérimentalement particulièrement pour les solides à poids moléculaires élevés et très peu volatiles.

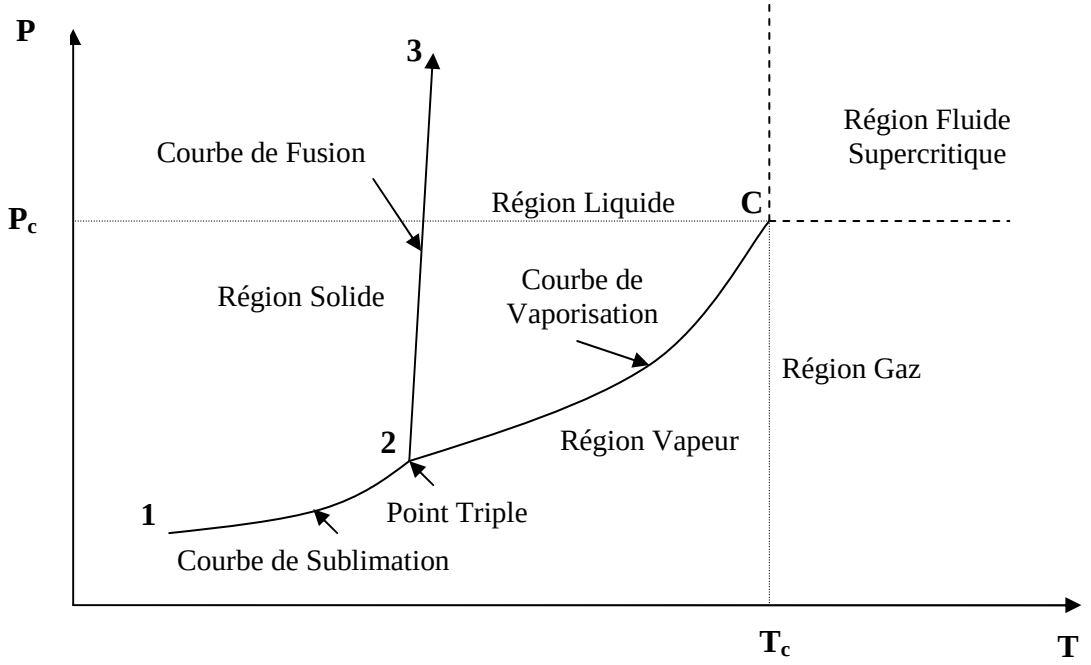


Figure II.5 : Diagramme PT d'une substance pure

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

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

$$f_2^S = f_2^{SC} \tag{II.30}$$

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

$$f_2^S = P_2^{sub}\phi_2^{sat}\exp\left[\frac{v_2^S}{RT}\left(P - P_2^{sub}\right)\right] \tag{II.31}$$

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

$$f_2^{SC} = y_2\phi_2^{SC}P \tag{II.32}$$

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

$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P}E \tag{II.33}$$

$$E = \frac{\phi_2^{sat}}{\phi_2^{SC}}\exp\left[\frac{v_2^S}{RT}\left(P - P_2^{sub}\right)\right] \tag{II.34}$$

Le rapport P_2^{sub}/P représente la solubilité idéale. A pressions élevées le facteur, E est supérieur à un, il est alors connu comme le facteur d'amélioration qui reflète la non idéalité de la phase supercritique à travers le rapport ϕ_2^{sat}/ϕ_2^{SC} et l'effet de la pression sur la fugacité du solide à travers le facteur de Poynting. En outre, ϕ_2^{sat} est très souvent supposé égal à un, alors l'expression donnant la solubilité du soluté solide est réduite à :

$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P\phi_2^{SC}}\exp\left[\frac{V_2^S}{RT}\left(P - P_2^{sub}\right)\right] \tag{II.35}$$

En fait c'est une expression implicite de y_2 puisque ϕ_2^{SC} est fonction de y_2, T, P et du coefficient de compressibilité de la phase supercritique, Z^{SC}, lui-même fonction de y_2, T et P.

$$\phi_2^{SC} = \phi(T, P, Z^{SC}, y_2) \tag{II.36}$$

$$Z^{SC} = Z(T, P, y_2) \tag{II.37}$$

Les équations II.35 à II.37 constituent la base de calcul de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par les EdE. La figure II.6 montre le schéma des étapes de ce calcul.

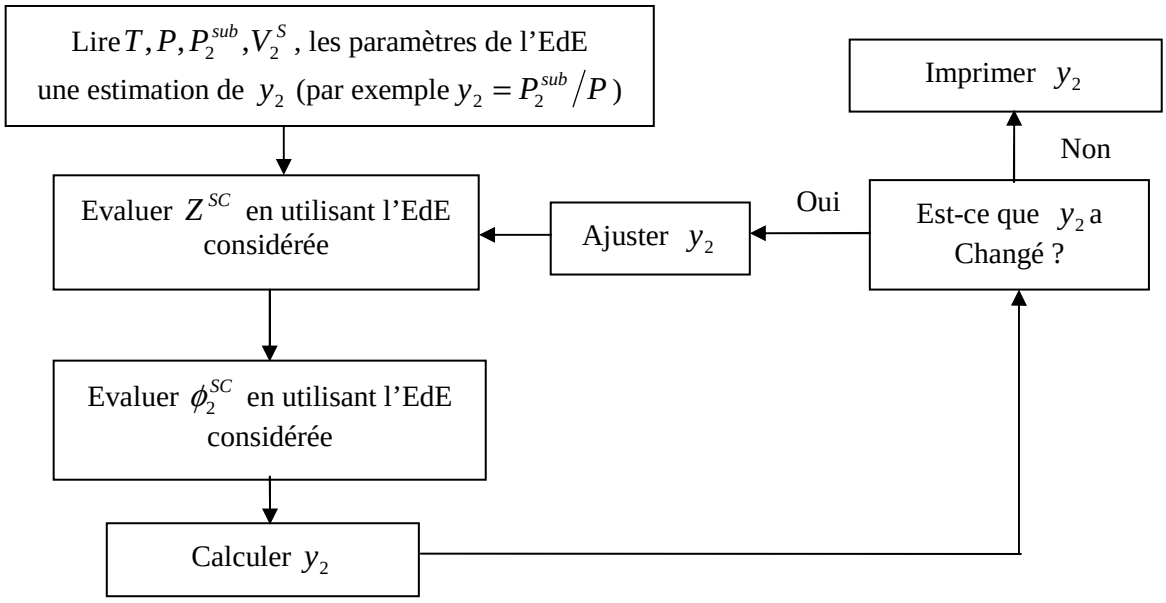


Figure II.6: Organigramme de calcul de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE.

II.5.1. Equation d'état de Peng Robinson

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

$$Z = Z^{rep} + Z^{attr} \quad \text{(II.38)}$$

$$Z^{rep} = \frac{V}{V-b} \quad \text{(II.39)}$$

$$Z^{attr} = -\frac{a\,\alpha(T)}{RT}\frac{V}{V(V+b)+b(V-b)} \quad \text{(II.40)}$$

$$a = 0.45724\ \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{(II.41)}$$

$$b = 0.07780\ \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{(II.42)}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2 \quad \text{(II.43)}$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \text{(II.44)}$$

Ou bien sous la forme cubique suivante :

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

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{(II.46)}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad \text{(II.47)}$$

L'EdE de PR nécessite trois paramètres de corps pur (T_c, P_c et ω). Son extension aux mélanges requiert l'utilisation des règles de mélanges pour le calcul des paramètres *a* et *b* des équations II.39 et II.40. Il faut mentionner que le calcul du coefficient de fugacité se fait d'une manière séquentielle (Tableau II.1) si on fixe le nombre de variables donné par le degré de liberté.

Tableau II.1 : Matrice d'incidence pour le modèle de l'EdE de PR pour le calcul du coefficient de fugacité

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

Le tableau II.2 résume les équations du modèle de l'EdE de PR pour le calcul du coefficient de fugacité. Il faut noter que les équations 5, 6 et 7 représentent la règle de mélange classique de van der Waals à un seul paramètre (vdW1)

Tableau II.2: Liste des équations du modèle de l'EdE de PR pour le calcul du coefficient de fugacité (Gani et al.,2006)

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

II.5.2. Equation d'état de Soave-Redlich et Kwong (SRK)

Il a été remarqué que les équations d'état à deux paramètres ne peuvent représenter avec une précision satisfaisante à la fois le comportement volumétrique et les tensions de vapeur, et qu'il convient de choisir une priorité. Sous la base de ce résultat Soave a appliqué l'équation d'état de Redlich-Kwong au calcul des tensions de vapeur des hydrocarbures en modifiant l'expression du paramètre α devenu fonction de la température et du facteur acentrique de Pitzer ω, (Soave, 1972):

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \qquad \text{(II-48)}$$

Où les constantes des corps purs *a (T)* et *b* pour cette équation, (Soave, 1972):

$$a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \alpha(T_r, w) \qquad \text{(II-49)}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \qquad \text{(II-50)}$$

avec :

$$\alpha(Tr, w) = \left[1 + \left(0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2\right) \times \left(1 - T_r^{0.5}\right)\right]^2 \qquad \text{(II-51)}$$

Et sous forme cubique :

$$Z^3 - Z^2 + \left(A - B - B^2\right)Z - AB = 0 \qquad \text{(II-52)}$$

L'expression du coefficient de fugacité est donnée en logarithme :

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B}\left(2\frac{\sqrt{a_i}}{\sqrt{a_m}} - \frac{b_i}{b_m}\right)\ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \qquad \text{(II-53)}$$

Comme il a été mentionné dans la partie de l'équation d'état PR, l'équation SRK nécessite trois paramètres de corps pur (T_c, P_c et ω). Son extension aux mélanges requiert l'utilisation des règles de mélange pour le calcul des paramètres a_m et b_m.

Tableau II.3 : Matrice d'incidence pour le modèle de l'EdE de SRK pour le calcul du coefficient de fugacité

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

Le tableau II.4 résume les équations du modèle de l'EdE de SRK pour le calcul du coefficient de fugacité en utilisant la règle de mélange classique de van der Waals à un seul paramètre (vdW1).

Tableau II.4: Liste des équations du modèle de l'EdE de SRK pour le calcul du coefficient de fugacité

Equations		**Nombre d'équations**
$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B}\left(2\frac{\sqrt{a_i}}{\sqrt{a_m}} - \frac{b_i}{b_m}\right)\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)$	(1)	NC
$Z^3 - Z^2 + \left(A - B - B^2\right)Z - AB = 0$	(2)	1
$A = \frac{a_m P}{(RT)^2}$	(3)	1
$B = \frac{b_m P}{RT}$	(4)	1
$a_m = \sum_i x_i \sum_j x_j a_{ij}\ ; i = 1,...,NC\ ;\ j = 1,...,NC$	(5)	1
$b_m = \sum_i x_i b_i\ ;\ i = 1,...,NC$	(6)	1
$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}\right);\ i = 1,...,\ NC;\ j = 1,..,\ NC$	(7)	NC*NC
$a_i(T) = 0.42747\frac{R^2 T_c^2}{P_c}\alpha(T_r, w); i = 1,...,NC$	(8)	NC
$b_i = 0.08664\frac{RT_c}{P_c}; i = 1,...,NC$	(9)	NC
$\alpha(Tr, w) = \left[1 + \left(0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2\right)\times\left(1 - T_r^{0.5}\right)\right]^2$	(10)	NC
$m_i = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2\ ;\ i = 1,...,\ NC$	(11)	NC
$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}\ ;\ i = 1,...,\ NC$	(12)	NC
Nombre total des équations : NC*NC+6NC+5		
Nombre total de variables : 8{*T, P, R, a_m, b_m, A, B, Z*} + 10NC {x_i, T_{ci}, P_{ci}, ω_i, T_{ri}, α_i, m_i, a_i, b_i, ϕ_i } + 2NC*NC{a_{ij}, k_{ij}} = 2NC*NC+ 10NC + 8.		
Degré de liberté = Nombre total de variables - Nombre total des équations : NC*NC+NC+ 3 Par exemple : 3{*T, P, R*} + 4NC {x_i, T_{ci}, P_{ci}, ω_i} + NC*NC{ k_{ij} } = NC*NC+4NC+3.		

II.5.3. Equation d'état PC-SAFT

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

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - s_1) \\ 3\varepsilon & (\sigma - s_1) \le r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \le r < \lambda\sigma \\ 0 & r \ge \lambda\sigma \end{cases} \qquad \text{(II.54)}$$

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

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

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc} \qquad \text{(II.55)}$$

La contribution du gaz idéal $Z^{id} = 1$. La contribution due à l'association n'a pas été considérée dans ce travail puisque nous avons appliqué l'EdE PC-SAFT à des composés supposés non associatifs. Les équations constituant le modèle de l'EdE PC-SAFT pour le calcul du coefficient de fugacité d'un composé non associatif dans un mélange sont regroupées dans les tableaux II.5a, II.5b et II.5c. Les significations des paramètres de l'EdE et des variables d'état sont données dans la page de nomenclature, cependant il est utile d'apporter des explications sur quelques équations.

Les paramètres de l'EdE pour les mélanges sont calculés à partir des propriétés de corps purs par l'équation 5 pour le nombre moyen de segments et les règles de combinaison classiques de Lorentz-Berthelot (équations 14 et 15 dans le tableau II.5a) pour le diamètre et le potentiel d'énergie. Pour des mélanges où les données expérimentales sont disponibles, un paramètre binaire d'interaction, k_{ij}, peut être employé comme correction à la règle de la moyenne géométrique.

Le modèle utilise 42 constantes universelles (21$\{a_{0j}, a_{1j}, a_{2j}\}$ +21 $\{b_{0j}, b_{1j}, b_{2j}\}$) utilisées dans les équations 18 et 19. Les valeurs de ces constantes sont données dans le tableau II.6. En plus des ces constantes universelles, en fixant les variables mentionnées par le degré du tableau II.5c (la composition du mélange, les propriétés des corps purs, la température et la pression) le calcul du coefficient de fugacité se fait d'une manière itérative et séquentielle. La partie itérative du calcul est représentée par la matrice d'incidence non triangulaire du tableau II.5a. Dans cette partie de calcul itératif η (packing fraction), qui est le rapport du volume molaire intrinsèque du mélange à son volume macroscopique est ajustée de manière à ce que la pression calculée par l'équation 21 soit égale à la pression spécifiée. La valeur initiale de η dépend de l'état du mélange. Puisque pour un fluide pur, η varie entre 0 pour un gaz parfait et 0.7405 ($\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$) pour un empilement hexagonal compact de particules sphériques, Gross et Sadowski (2001) suggèrent une valeur initiale de η de 10^{-10} pour la vapeur et 0.5 pour le liquide. La partie séquentielle de calcul est représentée par la matrice d'incidence triangulaire inférieure dans les tableaux II.7a, II.7b et II.7c

Tableau II.5a: Liste des équations du modèle de l'EdE PC-SAFT pour le calcul du coefficient de fugacité pour les composés non associatifs

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

Tableau II.5b: Liste des équations du modèle de l'EdE PC-SAFT pour le calcul du coefficient de fugacité pour les composés non associatifs (suite)

Equations	Nombre d'équations
$Z^{hc} = \overline{m} Z^{hs} - \sum_i (m_i - 1)\left(g_{ii}^{hs}\right)^{-1}\left(\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}\right)$ (22)	1
$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1-\zeta_3)^3}$ (23)	1
$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{d_i}{2}\left(\frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2\zeta_3}{(1-\zeta_3)^3}\right) + \left(\frac{d_i}{2}\right)^2\left(\frac{4\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2\zeta_3}{(1-\zeta_3)^4}\right)$ (24)	1
$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \rho} m^{203} - \pi\rho\overline{m}\left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \rho} + C_2 \eta I_2\right] m^{223}$ (25)	1
$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \rho} = \sum_j a_j (j+1)\eta^j \; ; \; j = 0,1,\ldots,6$ (26)	1
$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \rho} = \sum_j b_j (j+1)\eta^j \; ; \; j = 0,1,\ldots,6$ (27)	1
$C_2 = -C_1^2\left\{\overline{m}\left(\frac{20\eta - 4\eta^2 + 8}{(1-\eta)^5}\right) + (1-\overline{m})\left(\frac{12\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3}\right)\right\}$ (28)	1
$\frac{\mu_i^{res}}{kT} = \tilde{a}^{res} + Z - 1 + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_i}\right)_{T,V,x_{j\neq i}} - \sum_{j=1}^{NC} x_j \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_i}\right)_{T,V,x_{j\neq i}} \; ; \; i = 1,\ldots,NC$ (29)	NC
$\zeta_{n,x_i} = \frac{\pi}{6} m_i d_i^n \; ; \; n = 0,1,2,3 \; ; \; i = 1,\ldots,NC$ (30)	4*NC
$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}} + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}} \; ; \; k = 1,\ldots,NC$ (31)	NC
$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}} = m_k \tilde{a}^{hs} + \overline{m}\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_{ki}}\right)_{T,V,x_k} - \sum_{i=1}^{NC} x_i (m_i - 1)\left(g_{ii}^{hs}\right)^{-1}\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}} - (m_k - 1)\ln\left(g_{ii}^{hs}\right); \; k = 1,\ldots,NC$ (32)	NC
$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}} = -\frac{\zeta_{0,x_k}}{\zeta_0}\tilde{a}^{hs} + \frac{1}{\zeta_0}\left[\frac{3(\zeta_{1,x_k}\zeta_2 + \zeta_1\zeta_{2,x_k})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2\zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^2}\right] + \frac{1}{\zeta_0}\left[\left(\frac{3(\zeta_2^2\zeta_{2,x_k}\zeta_3 - 3\zeta_2^3\zeta_{3,x_k})}{\zeta_3^3} - \zeta_{0,x_k}\right)\ln(1-\zeta_3) + \left(\zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2}\right)\frac{\zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)}\right] + \frac{1}{\zeta_0}\left[+\frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,x_k}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3\zeta_{3,x_{ki}}(3\zeta_2 - 1)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^3}\right]; \; k = 1,\ldots,NC$ (33)	NC
$\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}} = \frac{\zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{d_i}{2}\left[\frac{3\zeta_{2,x_k}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2\zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^3}\right] + \left(\frac{d_i}{2}\right)^2\left[\frac{4\zeta_2\zeta_{2,x_k}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2\zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^4}\right]; \; i = 1,\ldots,NC \; ; \; k = 1,\ldots,NC$ (34)	NC*NC

Tableau II.5c: Liste des équations du modèle de l'EdE PC-SAFT pour le calcul du coefficient de fugacité pour les composés non associatifs (suite)

Equations	**Nombre d'équations**
$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}} = -2\pi\rho\left[I_{1,x_k} m^{203} + I_1 (m^{203})_{x_k}\right] -$ $\pi\rho\left(m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,x_k} I_2 + \bar{m} C_1 I_{2,x_k}\right) m^{223} - \pi\rho\bar{m} C_1 I_2 \left(m^{223}\right)_{x_k} \quad ; k = 1,\ldots, NC$ (35)	NC
$(m^{203})_x = 2 m_i \sum_j x_j m_j \frac{(\varepsilon_{ij}/k)}{T} \sigma_{ij}^3 \quad ; j = 1,\ldots, NC \quad ; i = 1,\ldots, NC$ (36)	NC
$(m^{223})_x = 2 m_i \sum_j x_j m_j \left(\frac{(\varepsilon_{kj}/k)}{T}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad ; j = 1,\ldots, NC \quad ; i = 1,\ldots, NC$ (37)	NC
$C_{1,x_k} = C_2 \zeta_{3,x_{x_k}} - C_1^2 \left\{ m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} - m_k \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right\}^{-1} \quad ; k = 1,\ldots, NC$ (38)	NC
$I_{1,x_k} = \sum_i \left(a_j j \zeta_{3,x_{x_k}} \eta^{j-1} + a_{j,x_k} \eta^j\right); \quad j = 0,1,\ldots,6 \quad ; k = 1,\ldots, N$ (39)	NC
$I_{2,x_k} = \sum_i \left(b_j j \zeta_{3,x_{x_k}} \eta^{j-1} + b_{j,x_k} \eta^j\right); \quad j = 0,1,\ldots,6 \quad ; k = 1,\ldots, N$ (40)	NC
$a_{j,x_k} = \frac{a_{1j} m_k}{\bar{m}^2} + \frac{a_{2j} m_k}{\bar{m}^2 (3 - 4/\bar{m})} \quad ; \; j = 0,1,\ldots,6 \; ; k = 1,\ldots, N$ (41)	7*NC
$b_{j,x_k} = \frac{b_{1j} m_k}{\bar{m}^2} + \frac{b_{2j} m_k}{\bar{m}^2 (3 - 4/\bar{m})} \quad ; \; j = 0,1,\ldots,6 \; ; k = 1,\ldots, N$ (42)	7*NC
Nombre total des équations : 3NC*NC+NC (14+7+7+4)+19+7+7+4 = **3NC*NC+ 32NC +37**	
Nombre total de variables: **21**{T, η , Z , $\bar{a}^{res}, \bar{a}^{hc}, \bar{a}^{hs}, \bar{a}^{disp}, \bar{m}, m^{203}, m^{223}, C_1, C_2, \rho, I_1, I_2, P, Z^{hc}, Z^{hs}$, $Z^{disp}, \partial(\eta I_1)/\partial\eta, \partial(\eta I_2)/\partial\eta$ } + **18 NC** { $x, m, \sigma, (\varepsilon/k), \phi, g^{hs}, d, (m^{203})_x, (m^{223})_x, C_{1,x}, I_{1,x}, I_{2,x}$ $(\rho\partial g_{ii}^{hs}/\partial\rho), (\mu/k_b T), (\partial\tilde{a}^{res}/\partial x)_{T,V,x_{j\neq k}}, (\partial\tilde{a}hc/\partial x)_{T,V,x_{j\neq k}}, (\partial\tilde{a}^{hs}/\partial x)_{T,V,x_{j\neq k}}, (\partial\tilde{a}^{disp}/\partial x)_{T,V,x_{j\neq k}},$ }+**3NC*NC**{ $\sigma_{ij}, (\varepsilon_{ij}/k), (\partial g^{hs}/\partial x)_{T,V,x_{j\neq k}}$ }+**4(NC+1)**{ ζ_x, ζ } +**7(NC+4)**{ $a_{xj}, a_{0j}, a_{1j}, a_{2j}, a_j$ } +**7(NC+4)** { $b_x, b_{0j}, b_{1j}, b_{2j}, b_j$ } +**NC*NC** { k_{ij} } =21+18NC+3NC*NC +4(NC+1) + 7(NC+4)+7(NC+4)+NC*NC	
Degré de liberté = (Nombre total de variables) – (Nombre total des équations) : **NC*NC + 4NC + 44**	
Par exemple : **NC*NC** { k_{ij} } + **4NC**{ $x, m, \sigma, (\varepsilon/k)$ + **21**{ a_{0j}, a_{1j}, a_{2j} } + **21** { b_{0j}, b_{1j}, b_{2j} }+**2**{T, P }	

Tableau II.6 : Constantes universelles de l'EdE PC-SAFT.

a_{0j}	a_{1j}	a_{2j}	b_{0j}	b_{1j}	b_{2j}
0.91056314	-0.30840169	-0.09061483	0.72409469	-0.57554980	0.09768831
0.63612814	0.18605311	0.45278428	2.23827918	0.699509552	-0.25575749
2.68613478	-2.50300472	0.59627007	-4.00258494	3.892567339	-9.15585615
-26.5473624	21.41979363	-1.72418291	-21.00357681	-17.21547164	20.64207597
97.75920878	-65.25588533	-4.13021125	26.85564136	192.67226446	-38.80443005
-159.591540	83.31868048	13.77663187	206.55133840	-161.82646164	93.62677408
91.29777408	-33.74692293	-8.67284703	-355.60235612	-165.20769345	-29.66690558

Tableau II.7a: Matrice d'incidence pour le calcul itératif de η du modèle de l'EdE PC-SAFT

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

Tableau II.7b: Matrice d'incidence pour le calcul séquentiel du coefficient de fugacité du modèle de l'EdE PC-SAFT (suite)

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

Tableau II.7c: Matrice d'incidence pour le calcul séquentiel du coefficient de fugacité du modèle de l'EdE PC-SAFT (suite)

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

$$1^{¶} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}} ; 2^{¶} = \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}} ; 3^{¶} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,V,x_{j\neq k}}$$

II.6.1. Règles de mélanges

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

II.6.1. Règle de mélange classique de van der Waals

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

$$a_m = \sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NC} y_i y_j a_{ij} \tag{II.56}$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NC} y_i y_j b_{ij} \tag{II.57}$$

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

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\,(1-k_{ij}) \tag{II.58}$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}\left(1-l_{ij}\right) \tag{II.59}$$

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

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} y_i b_i \tag{II.60}$$

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

Les deux paramètres k_{ij} et l_{ij} sont des paramètres d'interaction binaires ajustables, ils expriment les forces d'interaction exercées entre les différents types de particules i et j qui constituent le mélange. Ils sont usuellement déterminés par la régression des données expérimentales. Leurs valeurs sont généralement comprises entre -1 et +1 et ils affectent la précision de prédiction des équilibres des phases.

II.6.2. Règle de mélange de Kwak et Mansoori

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

$$P = \frac{RT}{V-b_m} - \frac{a_m + RTd_m - 2\sqrt{a_m d_m RT}}{V(V+b_m)+b_m(V-b_m)} \tag{II.61}$$

$$a_m = \sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NC} y_i y_j a_{ij}\ ,\ b_m = \sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NC} y_i y_j b_{ij} \text{ et } d_m = \sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NC} y_i y_j d_{ij} \quad \text{(II.62)}$$

Avec :

$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}(1-k_{ij})$, $a_i = a_c(1+m_i)^2$, a_c, m_i sont données par les équations II.41 et II.44 respectivement.

$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/3}+b_j^{1/3}}{2}\right)^3 (1-\beta_{ij})$, et b_i est donné par l'équation II.42.

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

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

II.6.3. Règle de mélange de Mukhopadhyay et Rao

Mukhopadhyay et Rao (1993) ont constaté que l'augmentation des paramètres d'interaction binaires ajustables n'augmente pas nécessairement la précision de calcul. Ils ont donné une règle de mélange avec un seul paramètre d'interaction. Cette règle de mélange est introduite à partir de la supposition que dans un mélange supercritique où les molécules ont une large différence de tailles et la probabilité d'avoir lieu une interaction entre deux molécules dépend de la surface des molécules plus que la fraction molaire de ces dernières (compositions). De plus, leurs forces répulsives augmentent considérablement. Dans cette règle le co-volume inverse b_{ij} a été introduit dans le paramètre d'énergie d'attraction a en vue de prendre en compte l'asymétrie.

$$a_m = \sum_{i}^{NC}\sum_{j}^{NC} y_i y_j a_{ij}\left(\frac{b_m}{b_{ij}}\right)^{m_{ij}} \quad \text{(II.63)}$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} y_i b_i \quad \text{(II.64)}$$

Où :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \text{ et } b_{ij} = \sqrt{b_i b_j} \quad \text{(II.65)}$$

Le choix des paramètres $m_{ii} = m_{jj} = 1$ diminue la sensibilité de paramètre ajustable m_{ij} et réduit les paramètres ajustables à un seul paramètre.

II.6.4. Règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid

La règle de mélange quadratique (équation II.58) est souvent seulement suffisante pour la corrélation d'équilibre dans des systèmes où aucune interaction spécifique n'est impliquée. Panagiotopoulos et Reid (1986) (PGR) ont été les premiers qui ont utilisé deux paramètres d'interaction binaires par système binaire pour ajuster le paramètre a_m. L'utilisation de deux paramètres ajustables $k_{ij} \neq k_{ji}$, signifie que l'effet de composé *i* sur le composé *j* est différent de l'effet de composé *j* sur le composé *i*. Cela est juste pour les interactions solide-fluide supercritiques où il y a une grande différence entre les tailles des molécules et entre les forces d'interactions. La forme de règle de mélange pour le calcul de a_{ij} pour les systèmes binaires, peut être écrite :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}[1 - k_{ij} - (k_{ij} - k_{ji}) y_i)] \qquad \text{(II.66)}$$

La constante b_m du mélange est donnée par les équations II.57 et II.59 avec $l_{ij} = l_{ji}$.

II.6.4. Règle de mélange d'Adachi et Sugie

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

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}[1 - k_{ij} - \lambda_{ij}(y_i - y_j)] \qquad \text{(II.67)}$$

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

La constante b_m du mélange est donnée par les équations II.57 et II.59 avec $l_{ij} = l_{ji}$.

II.6.5. Règle de mélange de Stryjek et Vera

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

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{y_i k_{ij} + y_j k_{ji}}\right) \qquad \text{(II.68)}$$

La constante b_m du mélange est donnée par les équations II.57 et II.59 avec $l_{ij} = l_{ji}$.

II.6.6. Règle de mélange Mathias-Klotz-Prausnitz

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

$$a_{ij} = \sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NC} y_i y_j \sqrt{a_i a_j}(1 - k_{ij}) + \sum_{i=1}^{NC} y_i \left(\sum y_j \left(\sqrt{a_i a_j}\lambda_{ji}\right)^{1/3}\right)^3 \qquad \text{(II.69)}$$

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

II.6.7. Règle de mélange avec les grandeurs d'excès

La plupart des solutions à intérêt industriel sont polaires ou présentent une importante déviation par rapport à l'idéalité et sont généralement décrites par les modèles de coefficient d'activité. Huron et Vidal (1979) ont introduit une nouvelle génération de règles de mélange combinant une équation d'état avec un modèle de coefficient d'activité. Ces règles de mélange de types Energie libre d'excès de Gibbs – équations d'état (G^E - EdE) ont été développées afin de mieux tenir compte des non idéalités. Elles reposent sur le lien existant entre les EdE et l'enthalpie libre d'excès. Il s'agit d'exprimer l'enthalpie libre d'excès du mélange en fonction des coefficients de fugacité des corps purs du mélange et du coefficient de fugacité du mélange, puis de calculer cet enthalpie libre d'excès à une pression de référence donnée (infinie ou nulle), en choisissant une EdE pour les coefficients de fugacité, (Simoussa, 2010). Pour la règle de mélange de Huron et Vidal (1979) les paramètres de volume b_m et d'énergie a_m d'une EdE cubique pour le mélange sont donnés par les équations :

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i b_i \tag{II.70}$$

$$a_m = b_m \left(\sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i a_i}{b_i} + \frac{G_\infty^E}{C} \right) \tag{II.71}$$

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

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

$$b_m = \frac{\sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NC} x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{A_\infty^E}{CRT} - \sum \frac{x_i a_i}{RTb_i}} \tag{II.72}$$

$$a_m = b_m \left(\sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C} \right) \tag{II.73}$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] \left(1 - k_{ij} \right) \tag{II.74}$$

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

II.7. Corrélation des données expérimentales des équilibres de phases

L'idéal pour la modélisation thermodynamique est le développement de modèles ayant la capacité de prédire les propriétés thermodynamiques et les équilibres de phases. Cependant pour les systèmes complexes qui présentent une forte non idéalité un compromis pratique de la modélisation

est la corrélation des données expérimentales par ajustement (régression, estimation) des paramètres des modèles empiriques ou semi empiriques.

Indépendamment de l'EdE et de la règle de mélange utilisée, la procédure de corrélation des données expérimentales consiste à ajouter une boucle externe aux algorithmes des figures II.1 à II.4 pour la corrélation des données expérimentales de l'équilibre liquide vapeur et à l'algorithme de la figure II.6 pour la corrélation des données expérimentales de la solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques. Cette boucle sert à ajuster les paramètres d'interaction binaires de la règle de mélange choisie, en appliquant une méthode d'optimisation pour minimiser une certaine fonction objective. Cette fonction est généralement une mesure de la différence entre les grandeurs expérimentales et celles calculées par le modèle considéré. Le tableau II.8 énumère les étapes de l'algorithme de corrélation de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE. Le tableau II.9 liste les étapes de l'algorithme de corrélation de la pression de bulle de l'équilibre liquide vapeur d'un mélange multi-composant par EdE et l'approche symétrique. Il est clair, ainsi, que le problème de corrélation dépend essentiellement du choix de la fonction objective et de l'algorithme de la méthode d'optimisation, (Simoussa, 2010).

Tableau II.8 : Algorithme de corrélation de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique par EdE, (Simoussa, 2010).

1. Lire les paramètres des corps purs pour l'EdE considérée

2. Lire la température T et la pression P_j d'équilibre des N points expérimentaux ($j = 1,2,...,N$),

3. Lire la pression de sublimation et le volume molaire du soluté solide ($P_2^{sub}(T)$, V_2^S)

4. Lire les solubilités expérimentales $y_{2j}^{\exp}$ des N points expérimentaux ($j = 1,2,...,N$),

5. Lire les approximations initiales des paramètres d'interaction binaires de la règle de mélange considérée,

6. Initialiser les solubilités des N points expérimentaux ($y_{2j}, j = 1,2,...,N$), par exemple $y_{2j}^0 = y_{2j}^{\exp}$, $j = 1,2,...,N$ ou $y_{2j}^0 = P_2^{sub} / P_j$, $j = 1,2,...,N$

7. Calculer le coefficient de fugacité du soluté solide dans la phase supercritique des N points expérimentaux (ϕ_{2j}^{SC} , $j = 1,2,...,N$) par l'EdE considérée.

8. Calculer les solubilités y_{2j} , $j = 1,2,...,N$

9. Si $\left| y_{2j} - y_{2j}^0 \right| \geq Tol$ pour $j = 1,2,...,N$ alors poser $y_{2j}^0 = y_{2j}$ pour $j = 1,2,...,N$ retourner au pas 7

10. Poser $y_{2j}^{cal} = y_{2j}$ pour $j = 1,2,...,N$

11. Calculer la fonction objective choisie parmi : $OF = \sum_{j=1}^{N} \left[y_{2j}^{\exp} - y_{2j}^{cal} \right]^2$; $OF = \sum_{j=1}^{N} \frac{\left| y_{2j}^{\exp} - y_{2j}^{cal} \right|}{y_{2j}^{\exp}}$

12. Si $F \geq Tol$ ajuster les paramètres d'interaction binaires et retourner au pas 6

13. Imprimer les paramètres d'interaction et les solubilités calculées y_{2j}^{cal} pour $j = 1,2,...,N$

14. STOP.

Tableau II.9 : Algorithme de corrélation de la pression de bulle de l'équilibre liquide vapeur d'un mélange multi-composant par EdE et l'approche symétrique, (Simoussa, 2010).

1. Lire les paramètres des corps purs pour l'EdE considérée

2. Lire la température T et les fractions molaires de la phase liquide pour les NC composés et les N points expérimentaux ($x_{i,j}, i=1,2,...,NC; j=1,2,...,N$),

3. Lire les pressions expérimentales $P_j^{\exp}$ et les fractions molaires de la phase vapeur pour les NC composés et les N points expérimentaux ($y_{i,j}^{\exp}, i=1,2,...,NC; j=1,2,...,N$),

4. Lire les approximations initiales des paramètres d'interaction binaires de la règle de mélange considérée,

5. Initialiser les pressions P_j et les fractions molaires de la phase vapeur pour les NC composés et les N points expérimentaux ($y_{i,j}, i=1,2,...,NC; j=1,2,...,N$), par exemple $P_j = P_j^{\exp}$ et $y_{i,j} = y_{i,j}^{\exp}$, $i=1,2,...,NC$; $j=1,2,...,N$

6. Calculer les coefficients de fugacité de la phase liquide et la phase vapeur en équilibre pour les NC composés et les N points expérimentaux
($\phi_{i,j}^L, \phi_{i,j}^V$, $i=1,2,...,NC$; $j=1,2,...,N$) par l'EdE considérée.

7. Calculer les constantes d'équilibre $K_{i,j} = \phi_{i,j}^L / \phi_{i,j}^V$, $i=1,2,...,NC$; $j=1,2,...,N$

8. Calculer le produit $K_{i,j}x_{i,j}$ pour $i=1,2,...,NC$; $j=1,2,...,N$,

9. Calculer la somme $S_j^1 = \sum_{i=1}^{NC} K_{i,j}x_{i,j}$ pour $j=1,2,...,N$

10. Calculer $y_{i,j} = \dfrac{K_{i,j}x_{i,j}}{\sum_{i=1}^{NC} K_{i,j}x_{i,j}}, i=1,2,...,NC$; $j=1,2,...,N$,

11. Calculer les coefficients de fugacité de la phase vapeur pour les NC composés et les N points expérimentaux ($\phi_{i,j}^V$, $i=1,2,...,NC$; $j=1,2,...,N$),

12. Calculer les constantes d'équilibre $K_{i,j} = \phi_{i,j}^L / \phi_{i,j}^V$, $i=1,2,...,NC$; $j=1,2,...,N$

13. Calculer le produit $K_{i,j}x_{i,j}$ pour $i=1,2,...,NC$; $j=1,2,...,N$,

14. Calculer la somme $S_j^2 = \sum_{i=1}^{NC} K_{i,j}x_{i,j}$ pour $j=1,2,...,N$

15. Si $\left|S_j^1 - S_j^2\right| \geq Tol$ pour $j=1,2,...,N$ poser $S_j^1 = S_j^2$ pour $j=1,2,...,N$ retourner au pas 10

16. Si $\left|S_j^2 - 1\right| \geq Tol$ pour $j=1,2,...,N$, ajuster la pression $P_j = P_j S_j^2$ et retourner au pas 6,

17. Poser $P_j^{cal} = P_j$ pour $j=1,2,...,N$ et $y_{i,j}^{cal} = y_{i,j}$ pour $i=1,2,...,NC$; $j=1,2,...,N$,

18. Calculer la fonction objective choisie parmi

$$OF = \sum_{j=1}^{N}\left[\frac{P_j^{\exp} - P_j^{cal}}{P_j^{\exp}}\right]^2 + \sum_{j=1}^{N}\sum_{j=1}^{NC}\left[y_{i,j}^{\exp} - y_{i,j}^{cal}\right]^2 \; ; \; OF = \sum_{j=1}^{N}\left[\frac{P_j^{\exp} - P_j^{cal}}{P_j^{\exp}}\right]^2 + \sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{NC}\left[\frac{y_{i,j}^{\exp} - y_{i,j}^{cal}}{y_{i,j}^{\exp}}\right]^2$$

19. Si $F \geq Tol$ ajuster les paramètres d'interaction binaires et retourner au pas 5

20. Imprimer les paramètres d'interaction, et P_j^{cal} pour $j=1,2,...,N$ et $y_{i,j}^{cal}$ pour $i=1,2,...,NC$; $j=1,2,...,N$,

21. STOP.

II.7.1. Fonctions objectives

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

$$OF_1 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{NC}\left(\ln K_{i,j}^{cal} - \ln K_{i,j}^{\exp}\right)^2 \tag{II.75}$$

$$OF_2 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{NC}\left(y_{i,j}^{\exp} - K_{i,j}^{cal}\, x_{i,j}^{\exp}\right)^2 \tag{II.76}$$

$$OF_3 = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{P_i^{\exp} - P_i^{cal}}{P_i^{\exp}}\right)^2 \tag{II.77}$$

$$OF_4 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{NC}\left(\frac{y_{i,j}^{\exp} - y_{i,j}^{cal}}{y_{i,j}^{\exp}}\right)^2 \tag{II.78}$$

$$OF_5 = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{P_i^{\exp} - P_i^{cal}}{P_i^{\exp}}\right]^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{NC}\left[\frac{y_{i,j}^{\exp} - y_{i,j}^{cal}}{y_{i,j}^{\exp}}\right]^2 \tag{II.79}$$

La constante K dans les équations II.75 et II.76 représente la constante d'équilibre liquide vapeur. Ces deux équations sont utilisées pour le problème "flash" tandis que les équations de II.77 à II.79 sont utilisées pour le problème de calcul de la pression de bulle. Si toutefois les données contiennent des fractions molaires nulles et afin d'éviter le problème de division par zéro, les fonctions F_4 et F_5 peuvent être remplacées respectivement par les fonctions F_6 et F_7 suivantes :

$$OF_6 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{NC}\left[y_{i,j}^{\exp} - y_{i,j}^{cal}\right]^2 \tag{II.80}$$

$$OF_7 = \sum_{j=1}^{N}\left[\frac{P_j^{\exp} - P_j^{cal}}{P_j^{\exp}}\right]^2 + \sum_{j=1}^{N}\sum_{j=1}^{NC}\left[y_{i,j}^{\exp} - y_{i,j}^{cal}\right]^2 \tag{II.81}$$

Selon l'étude de Lopez et al. (2006) toutes les fonctions ont donné de bonnes prédictions du comportement de la phase vapeur, mais seulement les fonctions F_2, F_3 et F_5 ont donné des résultats satisfaisants de la prédiction de pression de bulle. Il a été constaté que la fonction F_2 possède un certain avantage par rapport aux restes des fonctions puisqu'elle nécessite moins de calcul itératif réduisant ainsi le temps d'exécution.

II.7.2. Algorithmes de minimisation de la fonction objective

Les algorithmes utilisés pour la minimisation d'une certaine fonction objective dans le contexte d'estimation de paramètres appartiennent principalement à trois catégories : les algorithmes de recherche directe qui n'utilisent pas de dérivées de la fonction objective par rapport aux paramètres à ajuster ; les algorithmes de recherche directe basés sur la connaissance des

dérivées ; les méthodes heuristiques comme les algorithmes génétiques utilisant des règles heuristiques qui imitent les processus biologiques du croisement et de la mutation. Les ouvrages qui traitent en détail ce sujet sont de (Nocedal et Wright, 1999 ; Edgar et al., 2001)

Parmi la première catégorie, l'algorithme de Simplex de Nelder et Mead (1965) est probablement le plus utilisé. Cet algorithme converge vers le minimum local à partir d'un point de départ, il est implanté dans la fonction ***fminsearch*** de MATLAB.

Les méthodes de la deuxième catégorie consistent à trouver, à partir d'un point de départ, une direction qui donne une diminution de la fonction à minimiser et d'effectuer ensuite un pas dans cette direction. La recherche continue en cherchant une nouvelle direction jusqu'à convergence vers le minimum local. Cette procédure est arrêtée sur la base d'un certain critère d'arrêt. La détermination de la direction nécessite la connaissance des drivées du premier ordre (matrice Jacobienne de la fonction à minimiser) pour quelques méthodes et du premier et deuxième ordre (matrice Jacobienne et matrice Hessienne de la fonction à minimiser) pour d'autres méthodes, (Simoussa, 2010). Parmi les méthodes qui nécessitent seulement le Jacobien, on cite la méthode de descente de gradient (de la plus grande pente) et la méthode de gradients conjugués. La méthode de Newton (équation II.82), qui nécessite le moins d'itérations pour la convergence est la base pour plusieurs méthodes qui ont été développées afin d'apporter des solutions dûes essentiellement à deux faiblesses de cette méthode.

$$\mathbf{p}^{(k+1)} = \mathbf{p}^{(k)} - \left[\mathbf{H}(\mathbf{p}^{(k)})\right]^{-1} \nabla \mathbf{F}(\mathbf{p}^{(k)}), \quad k = 0,1,2,.... \tag{II.82}$$

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

La première faiblesse concerne la direction du minimum qui est proportionnelle au produit de l'inverse de la matrice Hessienne par gradient de la fonction objective. Cependant, pour des problèmes pratiques divers, les efforts de calcul des matrices Hessiennes sont très coûteux en terme de temps et mémoire donc souvent pas commode, ou bien l'évaluation de la matrice Hessienne est laborieuse, ou bien elle n'est même pas disponible analytiquement. Ceci a conduit au développement d'une classe de méthodes qui utilisent seulement les valeurs de la fonction objective et de son gradient et sont étroitement rapprochées de la méthode du Newton. Ces méthodes sont connues sous le nom de quasi-Newton et ne nécessitent pas le calcul de la matrice Hessienne, mais plutôt produisent une série d'approximations de la matrice Hessienne et en même temps possèdent une vitesse rapide de convergence. La méthode la plus connue dans cette classe est la méthode BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfrab, Shannon) elle est implantée dans la fonction ***fminunc*** de MATLAB, (Simoussa, 2010).

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

approximation qui possède cette propriété pour garantir la convergence. Les méthodes de région de confiance choisissent d'abord le pas d'étape (la taille de la région de confiance) et puis une direction d'étape tandis que les méthodes de recherche par lignes choisissent d'abord une direction d'étape et puis un pas d'étape, (Simoussa, 2010)..

Les méthodes de Gauss-Newton et Levenberg-Marquardt sont les plus connues parmi les méthodes de recherche par lignes. Elles sont particulièrement utilisées pour l'ajustement des paramètres des problèmes de moindres carrés non linéaires (non linear least square). L'algorithme de Levenberg-Marquardt est une interpolation entre l'algorithme Gauss-Newton et la méthode de descente de gradient. Il est plus robuste que celui de Gauss-Newton, dans le sens que dans beaucoup de cas il trouve une solution même si l'approximation initiale est très loin du minimum final. Cependant, pour des fonctions qui se comportent bien et des approximations initiales raisonnables des paramètres, l'algorithme de Levenberg-Marquardt tend à être un peu plus lent que l'algorithme Gauss-Newton (Simoussa et al., 2008).

II.8. Conclusion

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

III.1. Introduction

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

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

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

Toutes les notions théoriques des RNA, peuvent être trouvées dans les ouvrages de (Freeman et Skapura, 1991 ; Fausett, 1994 ; Veelenturf, 1995 ; Hagan et al., 1996 ; Gupta et al., 2003 ; Dreyfus, 2005 ; Samarasinghe, 2006). Dans ce chapitre, on se limite à une présentation succincte des notions fondamentales des RNA et du vocabulaire nécessaire à la compréhension des parties suivantes de cette thèse. Nous examinons les facteurs majeurs affectant l'application réussie des RNA de type feedforward, en particulier les perceptrons multicouches (MLP, Multi Layer Perceptron) comme approximateurs universels de fonctions et les notions fondamentales de l'optimisation par essaim particulaire (PSO). Nous décrivons enfin la stratégie utilisée dans ce travail pour la modélisation des équilibres de phases en appliquant une méthode combinée de "RNA" et "PSO".

III.2. Notions fondamentales sur les réseaux de neurones artificiels

III.2.1. Analogie entre neurone biologique et neurone artificiel

L'idée de réseaux neuraux artificiels a été inspirée de la manière par laquelle les neurones biologiques traitent les informations. Ce concept est utilisé pour mettre en oeuvre des logiciels de simulations des processus massivement parallèles qui impliquent des éléments de traitement connectés dans une architecture de réseau. L'apprentissage dans le cerveau humain se fait à travers un réseau des neurones qui sont connectés par l'axone, les synapses et des dendrites (figure III.1).

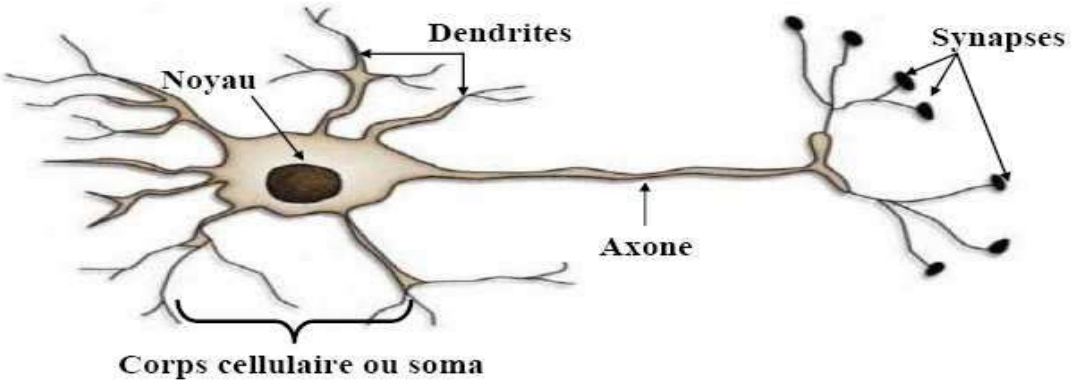


Figure III.1 : Schéma d'un neurone biologique (Bouzidi, 2006).

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

Le neurone artificiel (figure III.2) reçoit les entrées qui sont analogues aux impulsions électrochimiques que les dendrites de neurones biologiques reçoivent d'autres neurones. Il est donc un opérateur mathématique très simple qui traduit la représentation mathématique d'un neurone biologique. Selon, Dreyfus (2005) "un neurone est une fonction algébrique non linéaire, paramétrée, à valeur bornée". Il possède des entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieurs et une sortie. La valeur de la sortie résulte du calcul de la somme des entrées pondérées par des coefficients (dits poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire bornée de cette somme pondérée. Cette fonction (dite fonction d'activation) est le plus souvent une fonction sigmoïde mais peut également être une gaussienne, un échelon.

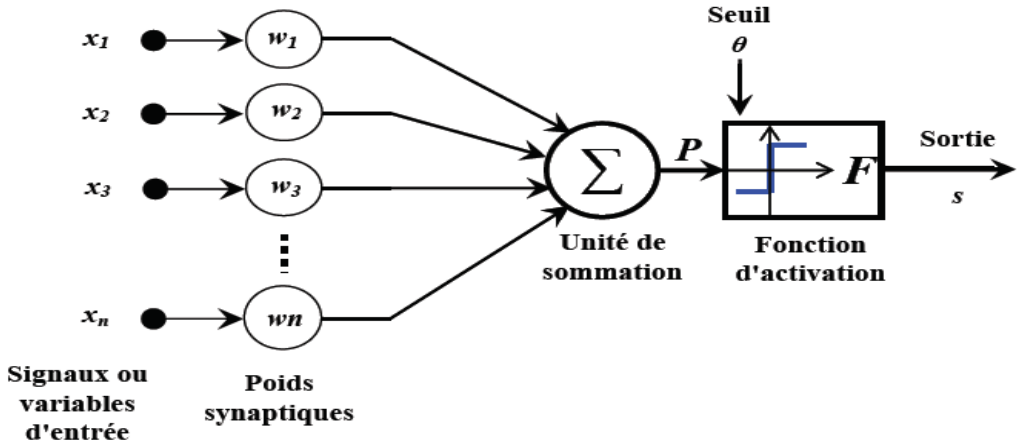


Figure III.2 : Schéma d'un neurone artificiel (Bouzidi, 2006).

La figure III.3 résume la correspondance entre le neurone artificiel et le neurone biologique. On remarque dans cette description schématique, que chaque composant ou constituant du neurone artificiel trouve son inspiration biologique.

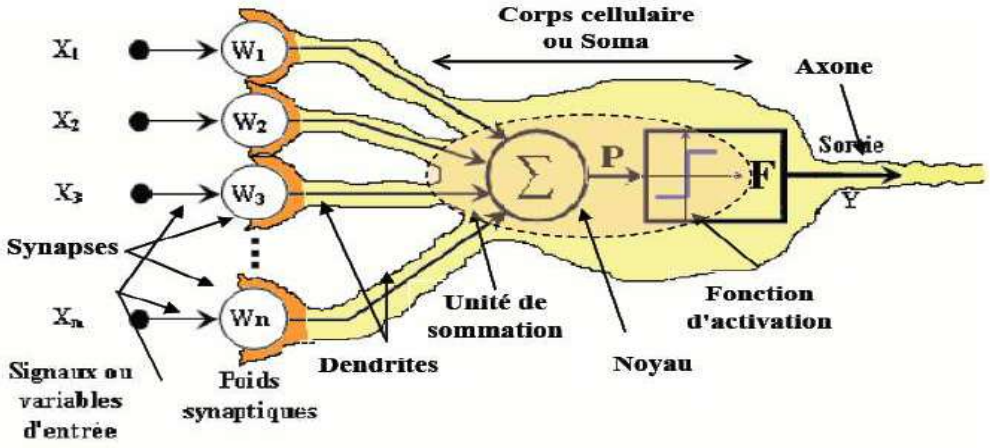


Figure III.3 : Schéma de comparaison entre un neurone biologique et un neurone artificiel (Bouzidi, 2006).

III.2.2. Concept du réseau de neurones de type feedforward

Les neurones artificiels sont arrangés en couches (figure III.4), où la couche d'entrée reçoit des signaux d'entrée (u_i) du monde réel et chaque couche successive reçoit les sorties pondérées ($w_{ij}u_i$) de la couche précédente comme son entrée résultant ainsi en un RNA de type feedforward (cas de perceptrons multicouches), dans lequel chaque sortie d'une couche est alimentée en avant à la couche qui la succède où elle est traitée. Les sorties de la dernière couche constituent les sorties au monde réel.

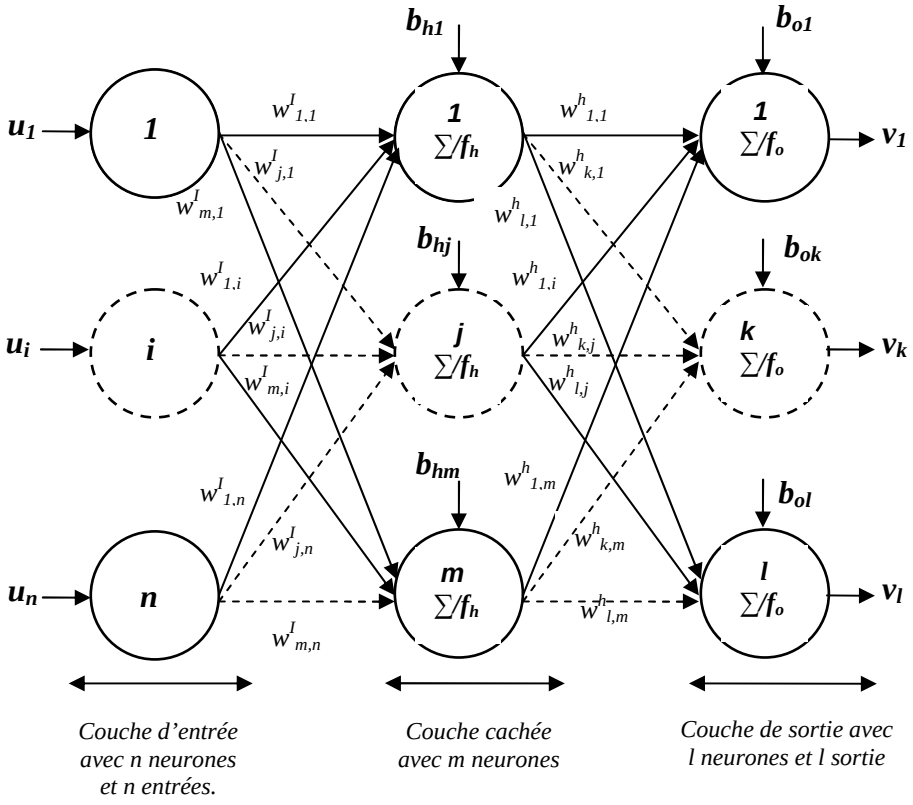


Figure III.4: Réseau de neurones artificiels de type feedforward.

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

- Il additionne le biais aux entrées pondérées de plusieurs connexions et applique ensuite une fonction d'activation (dite aussi fonction de transfert ou encore fonction de seuillage) à cette somme comme donnée par l'équation III.1 (pour le neurone *j* de la couche cachée de la figure III.4) :

$$z_j = f_h\left(\sum_{i=1}^{n} w^I_{ji} u_i + b_{hj}\right); \qquad j = 1,2,...,m \tag{III.1}$$

- Il propage la valeur résultante par les connexions partantes aux neurones de la couche suivante où elle subit le même processus tel que donné par l'équation III.2 (par exemple les sorties de la couche cachée alimentée au neurone *k* de la couche de sortie donnent la sortie v_k) :

$$v_k = f_O\left(\sum_{j=1}^{m} w^h_{kj} z_j + b_{ok}\right); \qquad k = 1,2,...,l \tag{III.2}$$

En combinant des équations III.1 et III.2 on obtient la relation entre la sortie v_k et les entrées u_i du RN:

$$v_k = f_O\left(\sum_{j=1}^{m} w^h_{kj} f_h\left(\sum_{i=1}^{n} w^I_{ji} u_i + b_{hj}\right) + b_{ok}\right); \quad k = 1,2,...,l \tag{III.3}$$

Le nombre de neurones dans la couche d'entrée et la couche de sortie est fixé par le nombre de variables indépendantes et dépendantes respectivement. Le modélisateur définit le nombre de

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

III.2.3. Fonctions d'activation

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

En outre, du fait que la continuité et la différenciabilité des fonctions d'activation à tous les points sont les caractéristiques requises par les algorithmes d'optimisation actuels, les fonctions d'activation typiques qui accomplissent ces exigences sont la fonction linéaire, la fonction tangente hyperbolique et la fonction sigmoïde logarithmique. Selon Samarasinghe (2006) la fonction linéaire est plus appropriée pour les neurones de sorties alors que les fonctions sigmoïdes sont plus appropriées pour les neurones des couches cachées.

III.2.4. Sélection d'un réseau de neurones artificiel

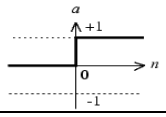
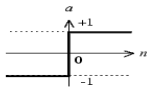
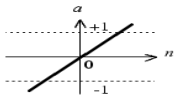
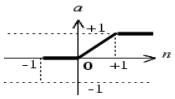
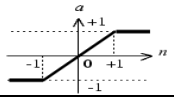
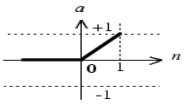
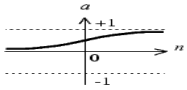
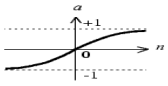
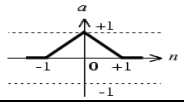
Bien que la stratégie de sélection d'un modèle neuronal reste encore un sujet de débat, en raison peut être que le développement d'un modèle neuronal relève plus de l'art que de la science, il est clair que l'application réussie des RNA pour la modélisation des problèmes d'ingénierie est fortement affectée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

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

III.2.4.1. Sélection du type de réseau

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

Tableau III.1 : Fonctions de transfert usuelles, *a=f(n)*

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

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

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

Toutefois, pour traiter des problèmes multidimensionnels, les RBF nécessitent un nombre de

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

III.2.4.2.Sélection de la structure du réseau

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

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

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

III.2.4.3.Sélection de la fonction d'activation

Les fonctions d'activation pour les unités cachées sont nécessaires pour introduire la non linéarité dans le réseau. Dans le cas linéaire, les perceptrons purs (un réseau de neurones qui contient des entrée et des sorties) sont les plus utilisés. Cependant, pour le cas non linéaire les réseaux à plusieurs couches sont recommandés. Pour l'apprentissage par rétro propagation, la fonction d'activation doit être différentiable et il est préférable qu'elle soit bornée; les fonctions sigmoïdes comme ***logsig*** et ***tansig*** et la fonction de Gaussienne sont les choix les plus habituels. La fonction ***tansig*** qui produit des valeurs positives et négatives a tendance à donner un apprentissage rapide que des fonctions qui produisent seulement des valeurs positives comme la fonction ***logsig***, à cause du meilleur conditionnement numérique.

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

poids est bonne ou mauvaise. Avec des unités de seuil, une petite variation des poids ne produira souvent aucune variation des sorties (Sarle, 1997).

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

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

III.2.4.4. Sélection de l'algorithme d'apprentissage

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

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

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

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

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

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

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

Le tableau III.2 résume les algorithmes d'apprentissage par rétro propagation implanté dans la boite à outils des RN du programme MATLAB® (Demuth et Beale, 2000).

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

Pour le deuxième lot l'erreur (entre les prédictions et les cibles) de test, calculée au cours de la phase d'apprentissage, doit normalement diminuer (la variance diminue). Mais quand le réseau commence à apprendre par coeur (le biais augmente, alors l'erreur de test recommence à croître), l'apprentissage est alors arrêté avant la fin d'où le nom de "apprentissage avec arrêt précoce" (stopped training) donné par Bourquin et al. (1997) ou "apprentissage atténué" (attenuated training) donné par Plumb et al. (2002). L'apprentissage avec arrêt précoce est généralement applicable avec les algorithmes de rétro propagation de la descente du gradient, de la descente des gradients conjugués, de quasi-Newton et de Levenberg-Marquardt. La technique de la régularisation Bayésienne utilise une fonction de performance modifiée conçue pour réduire au minimum le sur apprentissage par le lissage de la surface d'erreur de l'échantillon d'apprentissage.

Tableau III.2 : Résumé des caractéristiques des algorithmes d'apprentissage de rétro propagation implantés dans MATLAB® (Demuth et Beale, 2000).

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

III.2.5. Modélisation des équilibres de phases par les RNA

La connaissance expérimentale des équilibres de phases est le plus souvent représentée par les grandeurs mesurables telles que la température et la pression d'équilibre ainsi que la composition des phases en équilibre. D'autre part, les relations qui lient les variables d'état d'un système donné, décrivant un état d'équilibre de phases, sont régies par la règle de phases qui définie la variance ou le degré de liberté du système. Bien que les RNA font partie des modèles de boites noires qui représentent une relation empirique entre des ensembles d'entrées et de sorties, le choix de variables d'entrées et de sorties est décisif pour que le modèle neuronal se rapproche des modèles déterministes. Par conséquent la sélection des données expérimentales des équilibres de

phases et des données supplémentaires des corps purs, le choix des variables d'entrées et de sorties et le prétraitement des données constituent la première étape de la modélisation neuronale des équilibres de phases. L'étape suivante concerne le choix des paramètres du réseau de neurones qui vont permettre au réseau d'apprendre à partir des données sélectionnées la relation entre les entrées et les sorties choisies. La troisième étape est consacrée à l'opération d'apprentissage et le test de généralisation du réseau choisi. Enfin la performance du réseau peut être, éventuellement, comparée avec celles des autres types de modélisation. La figure III.5 résume les étapes de la méthodologie utilisée dans ce travail pour la modélisation neuronale de la solubilité de solutés solides dans le dioxyde de carbone supercritique.

III.2.5.1. Recueil des données

Les données utilisées dans ce travail sont des données de la littérature, publiées dans des revues de renommés établies, dont les auteurs confirment avoir effectué les tests de cohérences requis.

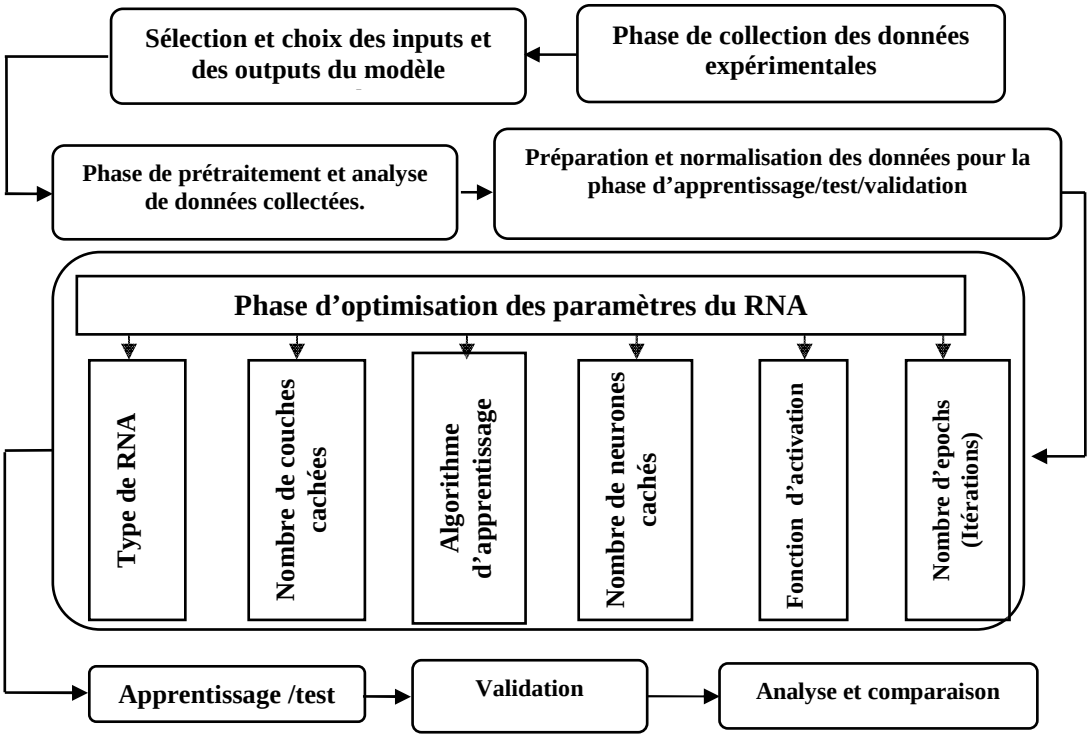


Figure III.5 : Etapes de la procédure de modélisation neuronale des équilibres de phases

III.2.5.2. Sélection des variables d'entrées et de sorties

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

- que la représentation des entrées soit aussi compacte que possible,
- que la représentation des entrées contienne tous les facteurs pertinents par rapport à la grandeur à modéliser.

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

- Respect de la règle des phases pour les variables d'état
- Pour différencier entre les données de l'équilibre de phases de plusieurs mélanges il faut ajouter aux variables d'état des paramètres physiques des composés du mélange. Dans ce travail notre choix s'est porté sur les paramètres critiques et le facteur acentrique puisque ces paramètres sont généralement disponibles ou peuvent être estimés par les méthodes de contribution de groupes. Ils sont en plus utilisés dans la modélisation par les EdE cubiques.

III.2.5.3. Normalisation et traitement des données

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

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

$$Valeur\ normalisée = \frac{Valeur\ \ réelle - Valeur\ moyenne}{Ecart\ Type} \qquad \text{(III.4)}$$

La fonction ***prestd*** de MATLAB® réalise la normalisation selon l'équation III.4, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction ***poststd***.

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

$$Valeur\ normalisée = \frac{2(Valeur\ \ réelle - Minimum)}{Maximum - Minimum} - 1 \qquad \text{(III.5)}$$

La fonction ***premnmx*** de MATLAB® réalise la normalisation selon l'équation III.5, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction ***posmnmx***. Dans ce travail nous avons utilisé la deuxième méthode de normalisation vue sa rapidité de traitement des données sous forme matricielle et de taille importante, ainsi que c'est la méthode la plus utilisée dans ce type de problèmes.

III.2.5.4. Choix des paramètres de RNA

a) Type du réseau

Le réseau de type feedforward est le réseau le plus utilisé pour l'approximation des fonctions des données statiques. Par conséquent, le réseau de type feedforward, fonction ***newff*** de MATLAB®, a été notre choix.

b) Nombre de couches cachées

Comme nous l'avons mentionné plus haut, il n'y a pas de règles générales qui fixent le nombre de couches cachées d'un MLP pour un problème donné. Par conséquent la stratégie d'essai

et erreur (trial and error) est la plus raisonnable (Curry et Morgan, 2006). Le critère d'arrêt est la capacité de généralisation (phase de validation du réseau) et une fonction de performance donnée (Plumb et al., 2005). La capacité de généralisation est évaluée en calculant un vecteur du meilleur ajustement linéaire [α, β, R] de la sortie calculée par le RNA en fonction de la sortie cible pour un ensemble de données (égal à un tiers de la base de données et bien distribuées sur l'espace de données) non utilisées dans la phase d'apprentissage. Ce vecteur est constitué de la pente de la droite de régression linéaire, α, de l'ordonné à l'origine, β, et du coefficient de corrélation, R. Idéalement ce vecteur doit être égal à [α, β, R] = [1, 0, 1] . Ce vecteur est aisément obtenu à l'aide de la fonction ***postreg*** de MATLAB®. Pour la fonction de performance nous avons utilisé l'erreur relative absolue moyenne (AARD) entre la sortie calculée et la sortie cible, à fixer pour chaque sortie.

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

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

c) Algorithme d'apprentissage

Dans notre travail l'algorithme de Levenberg-Marquardt ***(trainlm),*** l'algorithme la régularisation Bayésienne **(trainbr)** et l'algorithme basé sur l'optimisation par essaim particulaire **(trainpso),** ont été retenus pour la modélisation où l'étude comparative a donné l'avantage d'utilisation à l'algorithme trainpso en termes de précision. Il faut remarquer que ce genre de résultats fait en sorte que la modélisation neuronale soit considérée par certains plus de l'art que de la science.

d) Fonction d'activation

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

e) Nombre d'itération

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

III. 3.1. Apprentissage

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

III. 3.2. Validation ou Généralisation

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

III. 3.3. Analyse et Comparaison

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

III. 4. 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 départ J. Kennedy et R. Eberhart (Kennedy et Eberhart, 1995) 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 heuristiques 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.

Le déplacement d'une particule dans un essaim de particules, qui sont des solutions potentielles au problème d'optimisation est influencé par les trois composantes suivantes :

1- Une composante physique : la particule tend à suivre sa direction courante de déplacement ;
2- Une composante cognitive : la particule tend à se diriger vers le meilleur site par lequel elle est déjà passée ;

3- Une composante sociale : la particule tend à se diriger vers le meilleur site déjà atteint par ses voisins.

III.4.1. Paramètres de l'algorithme

Six paramètres rentrent en ligne de compte :

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

III.4.2 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 Vmax. Ainsi si $v_{ij}(t)$ est la vitesse de la particule P_i au temps t dans la dimension j.

III.4.3. Le voisinage

Le voisinage constitue la structure du réseau social. Les particules à l'intérieur d'un voisinage communiquent entre-elles. En générale pour un nuées d'oiseaux (Kennedy, 1999) , le voisinage suit trois types de topologies :

- Topologie en étoile (figure III.6 (a)) : le réseau social est complet, chaque particule est attirée vers la meilleure particule notée `gbest` et communique avec les autres. Chaque particule est reliée à toutes les autres, ie. L'optimum du voisinage est l'optimum global ;
- Topologie en anneau (figure III.6 (b)) : chaque particule communique avec n voisines immédiates. Chaque particule tend à se déplacer vers la meilleure dans son voisinage local notée `lbest`.
- Topologie en rayon (figure III.6(c)) : une particule "centrale" est connectée à tous les autres. Seule cette particule centrale ajuste sa position vers la meilleure, si cela provoque une amélioration, l'information est propagée aux autres.

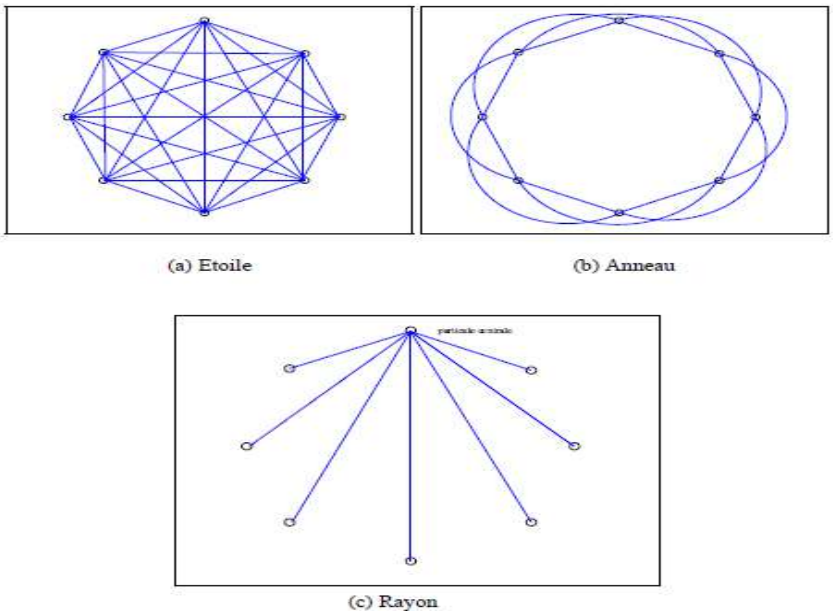


Figure III.6. Structure topologique de réseau social de particules

III.5. Algorithmes

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 x_i (t) la position de la particule P_i au temps t, sa position est modifiée en ajoutant une vitesse v_i (t) à sa positon courante :

$$x_i(t) = x_i(t-1) + v_i(t) \qquad \text{(III.6)}$$

C'est le vecteur vitesse qui dirige le processus de recherche et reflète la "sociabilité" des particules. Si l'on considère N particules et que chaque particule compare sa nouvelle position à sa meilleure position obtenue, cela donne l'algorithme 1, F étant la fonction de fitness.

[Les variables et paramètres de l'algorithme] N nombre de particules x_i position de la particule P_i v_i vitesse de la particule P_i $pbest_i$ meilleure fitness obtenue pour la particule P_i x $pbest_i$ position de la particule P_i pour la meilleure fitness ρ valeur aléatoire positive
[Initialisations] Initialiser aléatoirement la population [Traitement] **Répéter** **Pour** i **de** 1 **à** N **faire** **Si** (F (x_i) > $pbest_i$) **Alors** $pbest_i$ ← F (x_i) x $pbest_i$ ← x_i **Fin Si** $v_i = v_i + \rho$ (x $pbest_i - x_i$) $x_i = x_i + v_i$ **Fin Pour** **jusqu'à ce que** (le processus converge)

Ce premier algorithme ne prend pas en compte le voisinage, puisqu'il utilise uniquement l'amélioration obtenue sur la particule elle-même. En considérant un voisinage en étoile l'algorithme 1 devient 2.

Plus une particule est éloignée de la meilleure solution globale et de sa meilleure solution, plus sera importante la variation de sa vitesse afin de faire bouger la particule vers les meilleures solutions.
Dans cet algorithme cinq paramètres rentrent en ligne de compte :
1. La dimension du problème ;
2. Le nombre de particules ;
3. La taille du voisinage ;
4. La vitesse maximale ;
5. L'inertie.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux deux derniers.

[Les variables et paramètres de l'algorithme]
N nombre de particules
x_i position de la particule P_i
v_i vitesse de la particule P_i
$pbest_i$ meilleure fitness obtenue pour la particule P_i
$xpbest_i$ position de la particule P_i pour la meilleure fitness
xgbest position de la particule ayant la meilleure fitness de toutes
ρ_1, ρ_2 valeurs aléatoires positives

[Initialisations]
Initialiser aléatoirement la population
[Traitement]
Répéter
Pour i **de** 1 **à** N **faire**
Si ($F(x_i) > pbest_i$) **Alors**
$pbest_i \leftarrow F(x_i)$
$x\ pbest_i \leftarrow x_i$
Fin Si
Si ($F(x_i(t)) > gbest$) **Alors**
$gbest \leftarrow F(x_i)$
$xgbest \leftarrow x_i$
Fin Si
Fin Pour
Pour i **de** 1 **à** N **faire**
$v_i = v_i + \rho_1 (x\ pbesti - x_i) + \rho_2 (x\ gbest - x_i)$
$x_i = x_i + v_i$
Fin Pour
jusqu'à ce que (le processus converge)

III.5.1. Vitesse maximale (algorithme)

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 Vmax. Ainsi si $v_{ij}(t)$ est la vitesse de la

particule P_i au temps (t) dans la dimension (j), $v_{ij}(t) = Vmax$ si $v_{ij}(t) > Vmax$ et $v_{ij}(t) = -Vmax$ si $v_{ij}(t) < -Vmax$. Vmax est généralement dépendant de l'échelle du problème elle n'est pas obligatoire (Clerc et Kennedy, 2002) si un coefficient de constriction est utilisé (resserrement).

III.5.2. Facteur d'inertie (algorithme)

Pour contrôler l'influence de la vitesse obtenue au pas précédent on peut introduire un facteur d'inertie F qui décroît en fonction du temps.

$$v_i(t) = F*vi(t-1) + \rho_1 (xpbest_i - x_i(t)) + \rho_2 (xgbest - x_i(t)) \quad \text{(III.7)}$$

Un grand facteur d'inertie provoque une grande exploration de l'espace de recherche alors qu'un petit facteur d'inertie concentre la recherche sur un petit espace. La convergence n'est pas assurée quelques soient les valeurs de v_i et également de ρ_1 et ρ_2 (van den Bergh, 2002).

III.5.3. Voisinage basé sur une distance euclidienne

Kennedy et Eberhart utilisent un voisinage basé sur les indices des particules, Suganthan (Suganthan, 1999) utilise un voisinage spatial entre les particules.

$d_{max} < 6$

avec d_{max} est la plus grande distance entre deux particules et (t) est l'itération courante et (t_{max}) le nombre maximal d'itérations. On peut remarquer que la taille du voisinage croît avec le temps.

Ensuite, pour chaque particule, on définit son voisinage. Il y a deux grandes méthodes. Soit un voisinage géographique, qui doit être recalculé à chaque pas de temps, et qui suppose l'existence d'une distance dans l'espace de recherche, soit un voisinage « social » défini une fois pour toutes.

C'est le voisinage social qui est le plus utilisé, pour plusieurs raisons :

- il est plus simple à programmer,
- il est moins coûteux en temps de calcul,
- En générale, en cas de convergence, un voisinage social tend à devenir un voisinage géographique.

III.6. Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous avons donné un maximum d'informations sur les réseaux de neurones d'une façon générale tout en mettant l'accent sur les réseaux de neurones de type feedforward, vraisemblablement les plus utilisés dans les modélisations statiques du fait qu'ils sont doués de la propriété d'approximation universelle ainsi que l'algorithme d'optimisation par essaim particulaire "PSO" connu comme une alternative prometteuse en termes de minimisation des fonctions d'objet.

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

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

CHAPITRE IV :

PARTIE A : CONTRIBUTION A l'ETUDE DES PERFORMANCES DES ALGORITHMES D'APPRENTISSAGE ET D'OPTIMISATION

IV.A.1. Introduction

La modélisation et /ou la corrélation des équilibres de phases par les équations d'état ou bien par un modèle neuronal, est classée comme des problèmes fortement non linéaires et le succès de tel calcul est lié exclusivement au processus d'optimisation de paramètres du modèle considéré. De plus, la performance de ce dernier est mesurée par sa capacité de reproduire les données expérimentales. Cette tâche passe impérativement par la minimisation d'une fonction d'objet (par exemple AARD) qui représente le critère d'arrêt d'un processus de calcul dont le but est de survoler les minimums locaux pour avoir l'optimum global.

Dans cette première partie une étude comparative a été effectuée entre un ensemble d'algorithmes d'optimisation et d'apprentissage en vue de déterminer le plus performant en termes de précision du calcul.

IV.A.2. Comparaison entre les algorithmes d'optimisation :

La première étude comparative a été effectuée entre un ensemble d'algorithmes de minimisation des fonctions d'objet pour déterminer les plus performants en termes de rapidité de convergence et la précision de valeur des fonctions minimales.

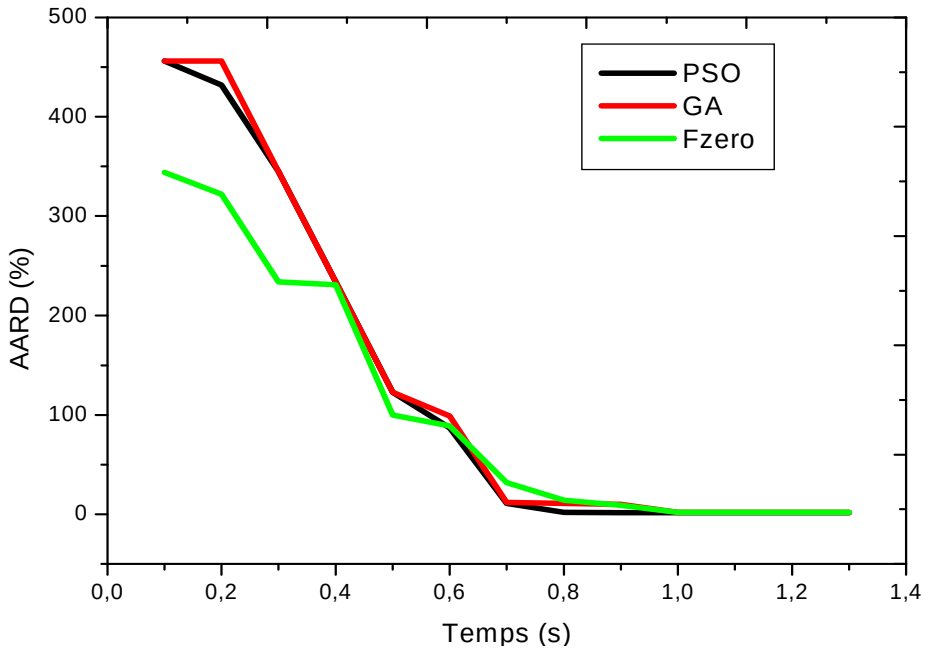


Figure IV.A.1: Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation GA, PSO et fzero pour le modèle PR-VDW-1 à T= 308.2 K (cas du nabumétone).

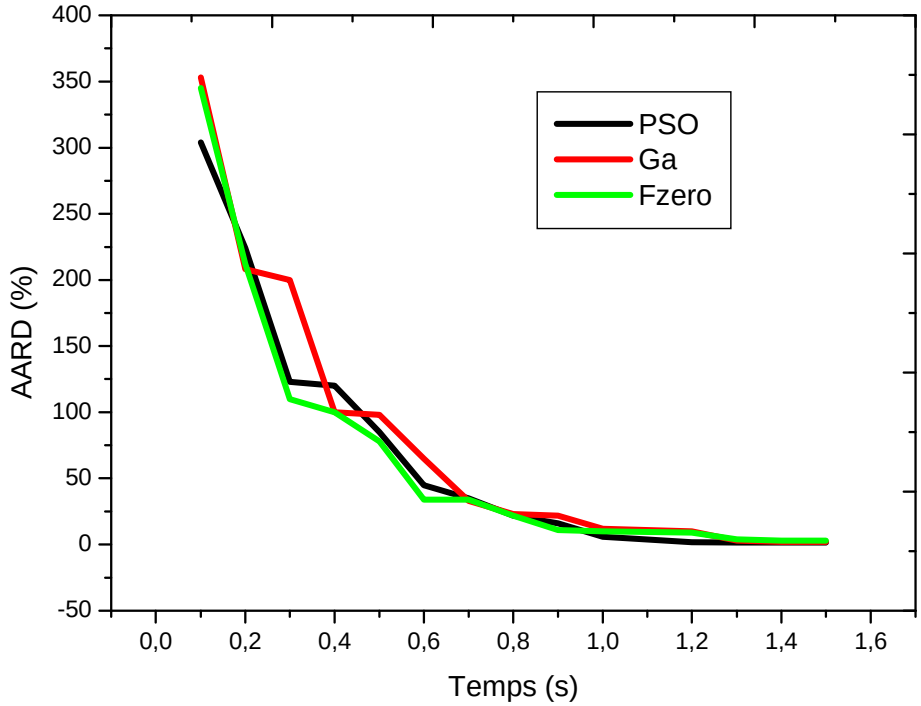


Figure IV.A.2: Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation Fzero, GA et PSO pour PC-SAFT à T= 308.2 K (cas du nabumétone).

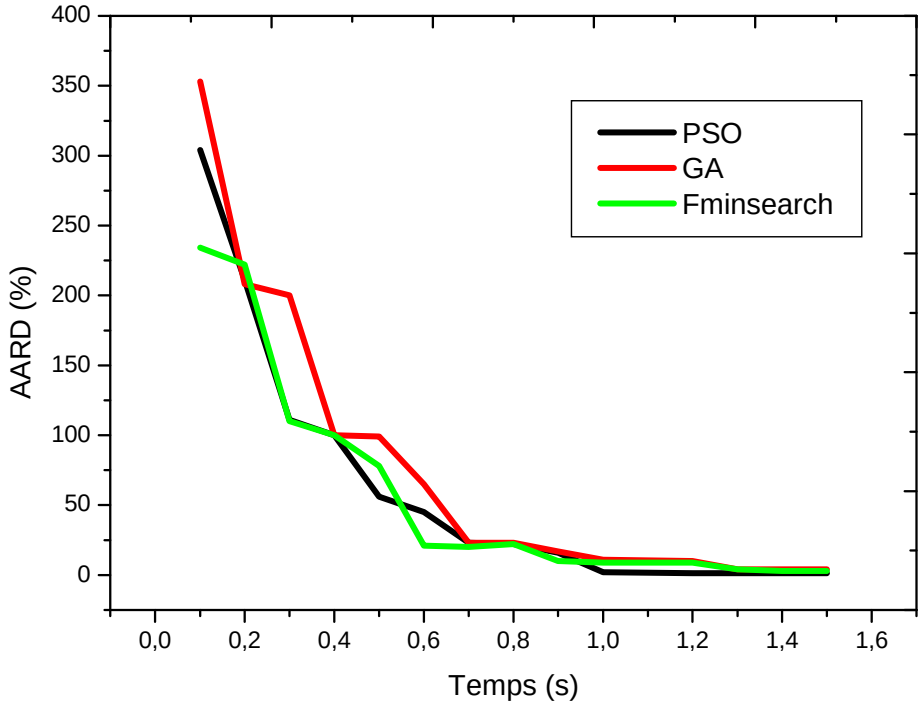


Figure IV.A.3: Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation Fminsearch, GA et PSO cas pour PC-SAFT à T= 318.2 K (cas du nabumétone)

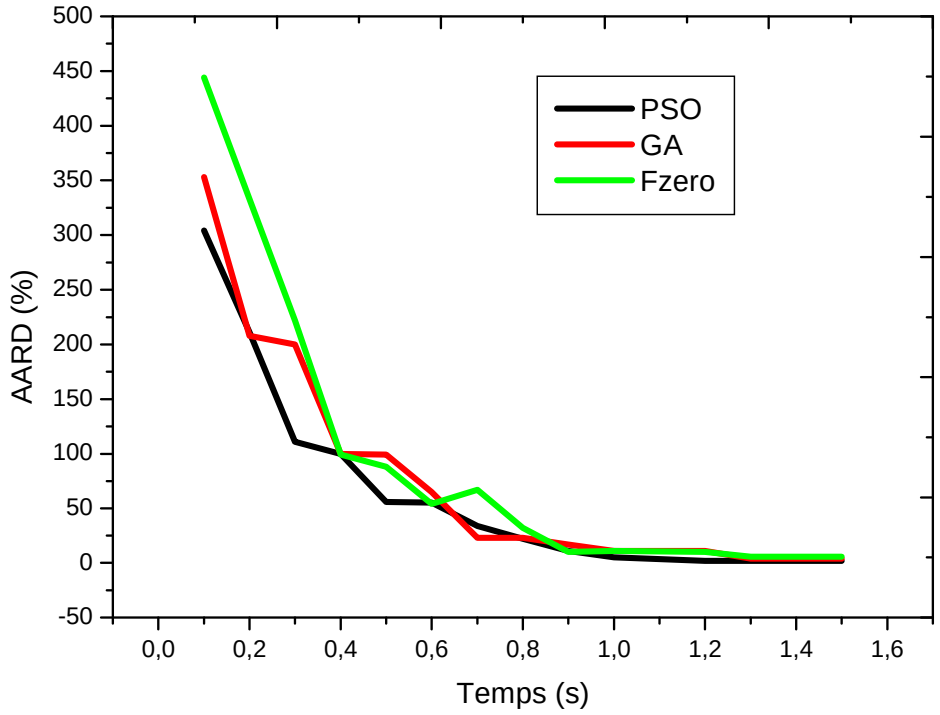


Figure IV.A.4: Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation Fzero, GA et PSO pour PC-SAFT à T= 328.2 K (cas du nabumétone)

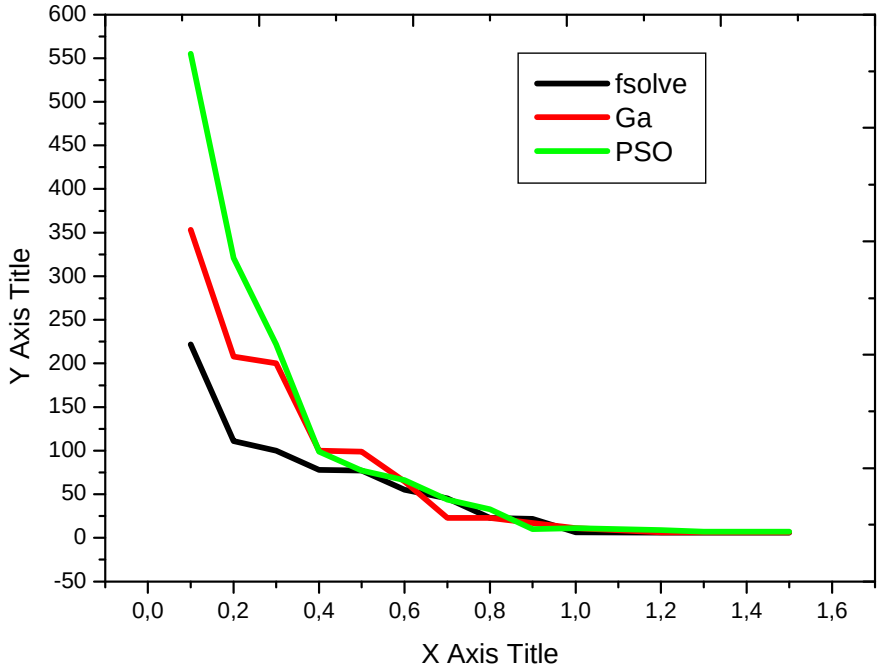


Figure IV.A.5: Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation fsolve, GA et PSO pour SRK-VDW2 à T= 308.2 K (cas du nabumétone)

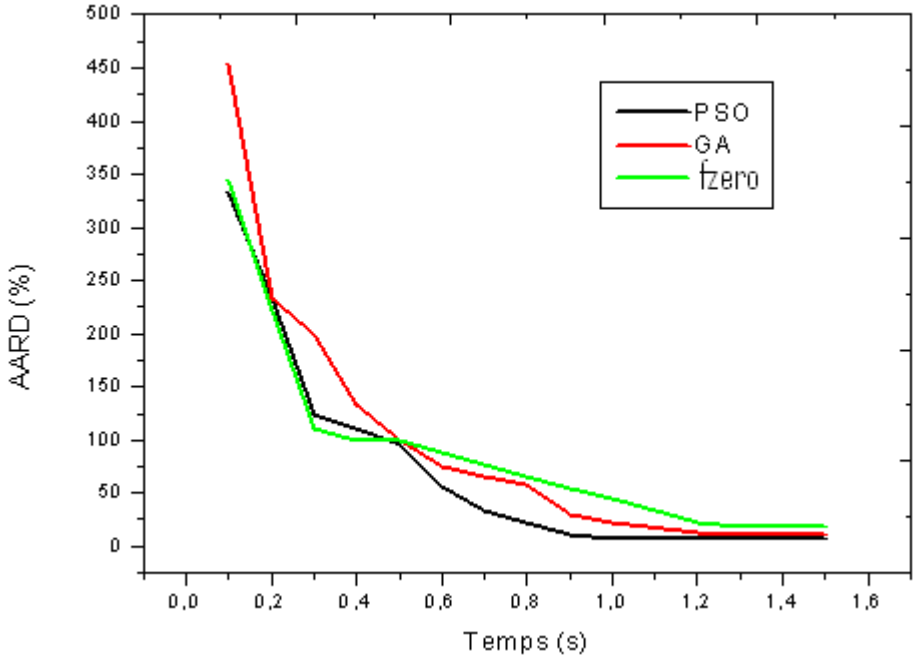


Figure IV.A.6: Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation GA, PSO et fzero pour le modèle PR-VDW1 à T= 318.2 K (cas de la phénylbutazone).

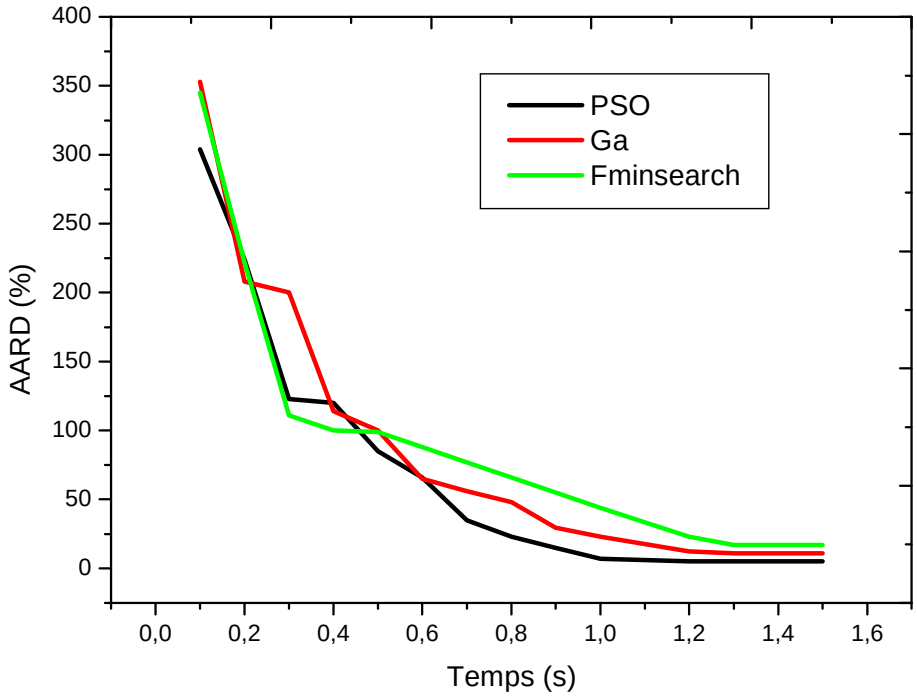


Figure IV.A.7: Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation Fminsearch, GA et PSO pour PR-VDW-1 à T= 328.2 K (salicylamide).

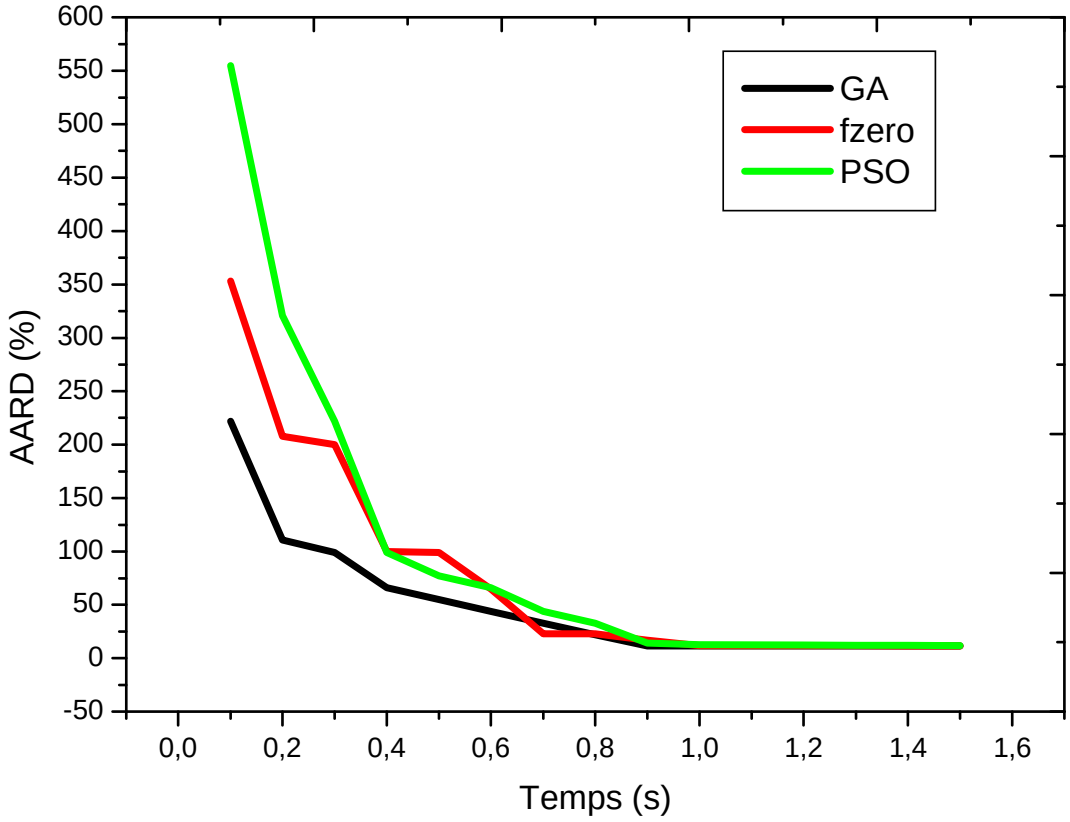


Figure IV.A.8: Comparaison en termes d'erreur relative entre les fonctions d'optimisation fzero, GA et PSO pour PC-SAFT à T= 308 K (cas de l'Atorvastatine)

Les figures IV.A.1-IV.A.8 montrent que l'algorithme d'optimisation par essaim particulaire peut être utilisé pour la minimisation de fonction d'objet sélectionnée dans ce travail (erreur relative absolue moyenne (AARD (%)) plus rapidement et avec plus de précision par rapport aux algorithmes classiques ou l'algorithme génétique et ce pour l'ensemble des composés traités et à différentes températures. Malgré la complexité des problèmes d'optimisation caractérisés par une forte non linéarité lors de prédiction de la solubilité des solutés solides dans le fluide supercritique par les équations d'état, l'algorithme PSO a donné l'erreur relative moyenne la plus petite et la meilleure valeur de régression de paramètre d'interaction binaire.

IV.A.3. Comparaison entre les algorithmes d'apprentissage :

La deuxième étude comparative a été effectuée entre un ensemble d'algorithmes d'apprentissage tel que trainbr, trainlm et trainpso pour déterminer les plus performants en termes de minimisation de la fonction d'objet utilisée dans ce travail (AARD (%)).

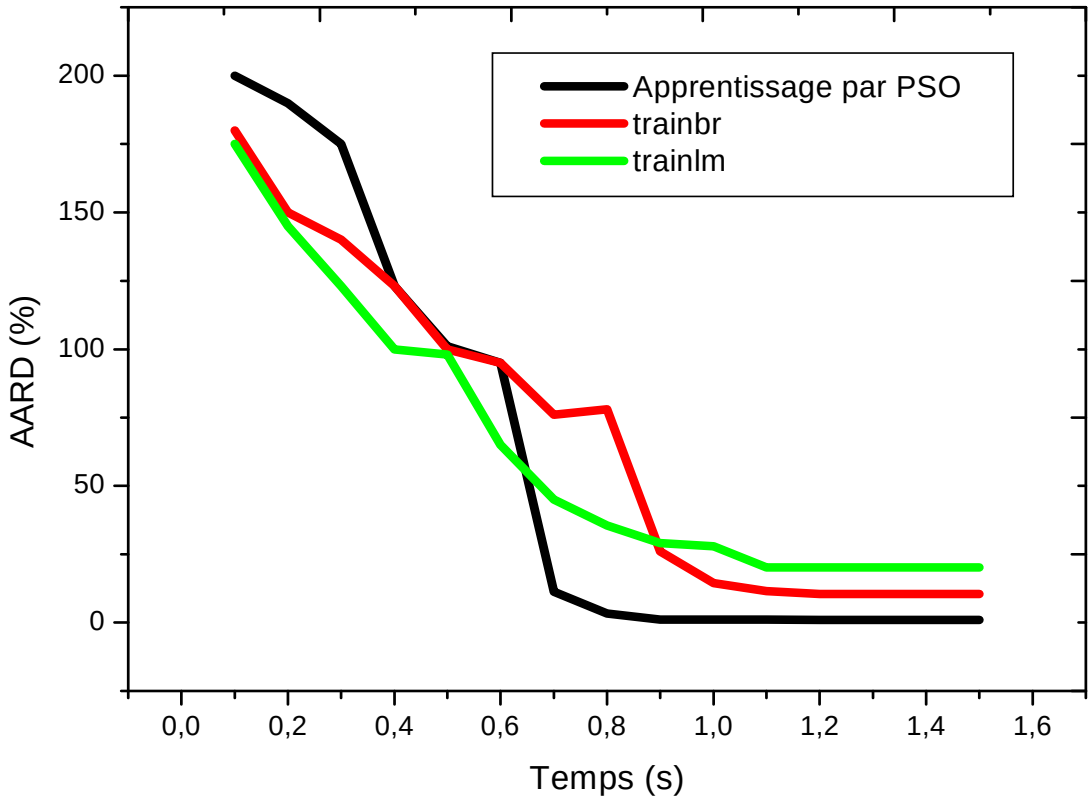


Figure IV.A.9 : Comparaison en termes d'erreur relative globale obtenue en utilisant les algorithmes d'apprentissage par PSO (trainpso), trainlm et trainbr lors de conception du modèle RNA.

IV.A.4. Conclusion

Dans cette partie, une étude comparative a été effectuée entre plusieurs algorithmes d'optimisation des fonctions d'objet adoptées dans ce travail en vue de déterminer ceux les plus performants en termes de précision. L'algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO) a montré des capacités considérables dans la minimisation de fonction de performance (d'erreur) et la corrélation par les équations d'état par rapport aux algorithmes génétiques ou les algorithmes d'optimisation classiques. De plus, la deuxième comparaison entre les algorithmes d'apprentissage qui concerne la modélisation par des réseaux de neurones a donné l'avantage à l'algorithme PSO utilisé dans l'apprentissage et l'optimisation du modèle neuronale conçu par rapport aux algorithmes d'apprentissage de levenberg-Marquardt (trainlm) et l'algorithme de régularisation bayésienne (trainbr).

PARTIE B : CONTRIBUTIONS A LA MODELISATION DE LA SOLUBILITE DE SOLUTES SOLIDES DANS LE DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE PAR LES EQUATIONS D'ETAT.

IV.B.1. Introduction

La technologie des fluides supercritiques propose aujourd'hui au monde industriel en général et à l'industrie pharmaceutique en particulier, une vaste gamme de procédés dans des secteurs d'application très diversifiés. Ceci est expliqué par le nombre de plus en plus croissant de travaux publiés rapportant les mesures expérimentales de la solubilité des produits pharmaceutiques dans le CO_2 supercritique (CO_2-SC) et leur modélisation dans le but de prédiction et/ou de corrélation. Ce chapitre rapporte les contributions réalisées dans ce travail pour la modélisation de la solubilité de la solubilité de cinq statines (atorvastatine, fluvastatine, lovastatine, rosuvastatine et simvastatine) et trois produits pharmaceutiques (anti-inflammatoires non stéroïdiens) dans le CO_2-SC par les équations d'état cubique (PR et SRK) et l'équation basée sur la théorie associative PC-SAFT. Le choix de ces produits est motivé, principalement, par la disponibilité des données expérimentales. Pour les systèmes binaires traités la recherche bibliographique montre qu'il n'y a pas de travaux publiés concernant la modélisation de ces produits ni par les EdE ni par les RNA. La deuxième contribution est relative à la modélisation d'un ensemble des systèmes binaires par un seul modèle neuronal (Chapitre V).

IV.B.2. Partie théorique

La solubilité des trois substances anti-inflammatoires Nabumetone (4-(6-Methoxy-2-naphthyl)-2-butanone), phénylbutazone (4-Butyl-1,2-diphenyl-3,5-pyrazolidinedione) et salicylamide (2-hydroxybenzamide) dans le dioxyde de carbone à l'état supercritique a été mesurée par voie empirique (Su et Chen, 2008). Les données expérimentales ont été prises à trois températures 308.2, 318.2 et 328.2 K et dans un domaine de pression allant de 10 à 22 MPa. Les résultats mesurés ont été corrélés en utilisant les modèles semi-empiriques (Chrastile, Mendèz-Santiago et Teja). Avec les paramètres de corrélation optimaux, ces deux modèles ont donné des déviations inférieures à 7 %. De plus cette expérience a montré la capacité des fluides supercritiques à augmenter la solubilité de ces substances par rapport aux solvants organiques.

En ce qui concerne les statines (Rosuvastatine (RV), Simvastatine (SV), Atrovastatine (AV), Lovastatine (LV), Fluvastatine (FV)) la solubilité a été déterminée expérimentalement (Hojjati et al, 2007). Les données expérimentales ont été prises à cinq températures 308, 318, 328, 338 et 348 K et dans un domaine de pression allant de 12.16 à 35.46 MPa. Les résultats mesurés ont été corrélés par les modèles semi empiriques de densité (Chrastile, M-S-T, Bartle, K-J).

- **Effet thérapeutique :**

Le Nabumétone ($C_{15}H_{16}O_2$), la Phénylbutazone ($C_{19}H_{20}N_2O_2$) et Salicylamide ($C_7H_7NO_2$) sont des anti- inflammatoires non stéroïdes où on peut expliquer ses actions comme suit :

Une réaction d'inflammation est caractérisée par l'œdème de la douleur et une élévation de la température, ses effets deviennent ensuite gênants, un anti-inflammatoire permet de limiter l'action pathogène et diminuer ces effets en réduisant la perméabilité vasculaire, la destruction des tissus et

il permet ainsi de diminuer la température dans les zones touchées. De plus ces trois substances possèdent des propriétés analgésiques et antipyrétiques, elles sont utilisées aussi pour le traitement de la fièvre, les douleurs de la tête ainsi que les douleurs associées à la grippe, influenza et arthritisme (Su et Chen, 2008). Les statines sont des composés très importants de point vue médical et pharmaceutique où ils ont montré des capacités intéressantes dans la réduction de cholestérol et les risques des crises cardiaques (Palinski, 2000). La figure IV.B.1 montre les formules détaillées de ces composés, tandis que leurs propriétés physiques sont données dans le tableau IV.B.1

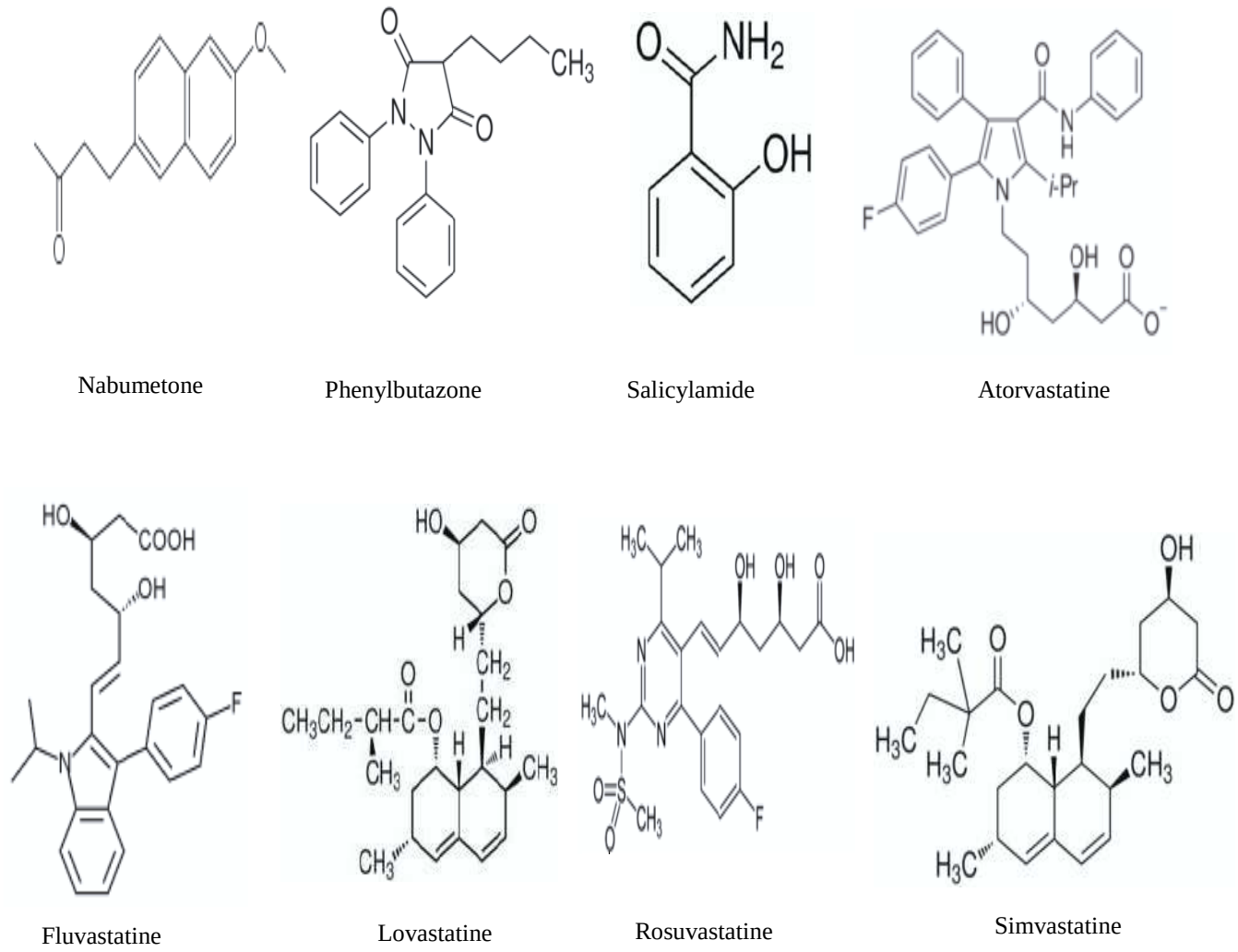


Figure IV.B.1. Structures chimiques détaillées pour les composés étudiés

Tableau IV.B.1. Propriétés physiques de nabumétone, phénylbutazone et salicylamide. (Su et Chen, 2008)

Composé	Formule	M (kg/mole)	Point de fusion (K)	La pureté (%)
Nabumétone	($C_{15}H_{16}O_2$)	0.2283	353.15	> 99
Phénylbutazone	($C_{19}H_{20}N_2O_2$)	0.3083	378.58	> 99
Salicylamide	($C_7H_7NO_2$)	0.1371	413.58	> 99

IV.B.3. Méthodologie de calcul

Un état d'équilibre binaire entre un solide et un fluide supercritique peut être exprimé par l'égalité des fugacités dans les deux phases (principe de l'isofugacité) :

$$f_2^{sol} = f_2^{FSC} \qquad \text{(IV.B.1)}$$

On arrive à l'expression de la solubilité (la fraction molaire du soluté (y_2)) :

$$y_2 = \frac{\phi_2^{sub} P_2^{sub}}{P \phi_2^{FSC}} \exp\left[\frac{v_2^{mol}}{RT}(P - P^{sub})\right] \qquad \text{(IV.B.2)}$$

L'expression (IV.B.2) montre que le calcul de la solubilité nécessite la connaissance de trois paramètres, la pression de sublimation P_2^{sub}, le volume molaire v_2^{mol} du soluté et le coefficient de fugacité ϕ_2^{FSC} de solide pure dans la phase supercritique, ce dernier est un paramètre qui traduit la déviation par rapport à l'idéalité qui peut être calculé à partir des équations d'état. Les deux autres propriétés (P_2^{sub}, v_2^{mol}) sont généralement inconnues ou difficiles à déterminer expérimentalement pour les nouvelles molécules. Notons que ϕ_2^{sub} est le coefficient de fugacité de soluté à sa pression de sublimation est égal à 1.

Sur la base de la théorie présentée auparavant, un organigramme (fig. IV.B.2) et un programme ont été développés sous MATLAB, afin de prédire la solubilité du soluté solide dans la phase supercritique.

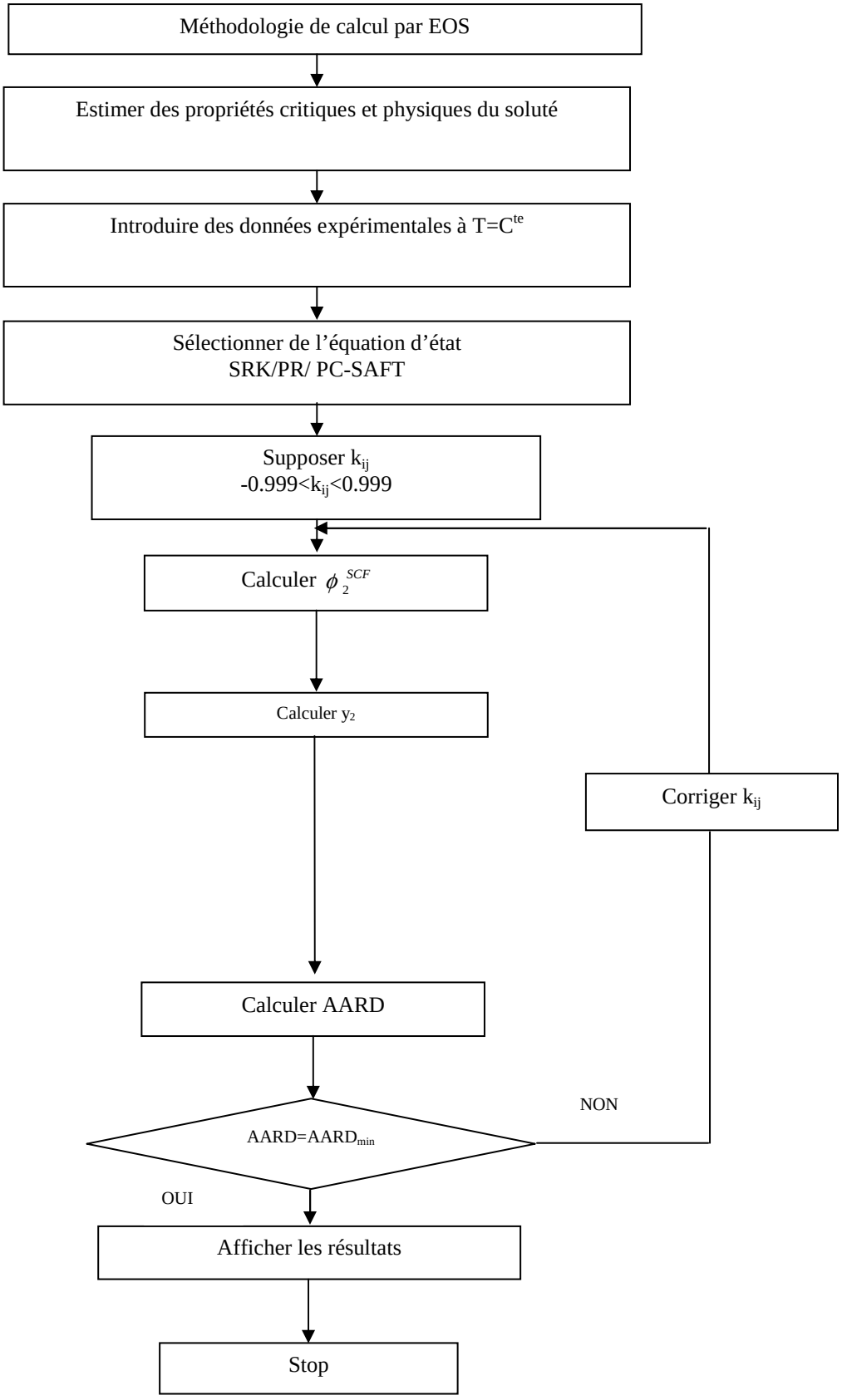


Figure IV.B.2. Organigramme établi pour le calcul de la solubilité par les équations d'état.

IV. B.3. Estimation des propriétés physiques et critiques

IV.B.3.1. Propriétés critiques:

Les propriétés critiques (température critique, pression critique et le facteur acentrique) sont indispensables pour la prédiction de la solubilité des solutés solides dans le fluide supercritique. Dans le cas de nouvelles molécules à intérêt pharmaceutique ces paramètres sont indisponibles dans la littérature.

Il existe plusieurs méthodes d'estimation des propriétés de corps purs où la plupart de ces dernières sont basées sur la notion de contribution des groupes, des atomes ou bien des liaisons. Cette notion démontre que les forces intermoléculaires qui déterminent la valeur d'une propriété dépendent fortement de la nature des groupes fonctionnels. La contribution élémentaire est principalement déterminée par;

- la nature des atomes de composé (contribution des atomes).
- la nature des liaisons entre les atomes (contribution des liaisons).
- l'ensemble des atomes (contribution des groupes fonctionnels).

La première méthode c'était celle développée par Lyderson (1955) où les valeurs des contributions ont été déterminées par des techniques statistiques, on trouve aussi la méthode de Joback (1984) la plus utilisée en raison qu'elle englobe les valeurs des contributions de groupes plus que les autres méthodes, on trouve aussi la méthode de Constantinou et Gani (1994), Marrero et Pardillo (1999), Gani (2002), Nannoolal (2008) et celle d'Ambrose (Poling et Prausnitz, 2001).

Le volume molaire et le facteur acentrique des huit molécules (anti-inflammatoires et statines) sont calculés par la méthode de Fedors et celle de Pitzer implantée sur le logiciel PE (Pfohl et al., 1998) respectivement.

b. Propriétés physiques

b1. Pression de sublimation

Dans le design des procédés de séparation solide-fluide, le paramètre thermodynamique clé est la pression de sublimation des composés solides purs. La valeur de ce paramètre pour les molécules solides de poids moléculaires importants est inconnue et indisponible dans la littérature, de plus leur détermination expérimentale est très difficile. Il existe plusieurs méthodes pour estimer la valeur de la pression de sublimation, on trouve la relation d'Antoine modifiée utilisée par le centre de recherche de Texas (Tumakak et al, 2005), la relation de Clapeyron, la méthode d'Ambrose et Walton (Poling et Prausnitz, 2001). La plupart de ces méthodes utilisent les propriétés critiques (T_c, P_c, w) et celles réduites (T_r, P_r) dans le processus du calcul.

Il a été constaté d'après des recherches antérieures qu'une déviation de 5% dans la valeur estimée de la pression de sublimation entraîne une augmentation de 5% à 19% dans l'erreur générale de solubilité prédite (Coimbra et al, 2006), la raison pour laquelle différentes valeurs de P^{sub} ont été trouvées, en vue de trouver la meilleure régression des données expérimentales.

b2. Volume molaire

Le volume molaire est un paramètre nécessaire pour le calcul et sa valeur peut avoir une influence sur la précision de prédiction de la solubilité. Comme les autres paramètres, le problème se pose, en ce qui concerne les nouvelles molécules où les valeurs de ce volume ne sont pas disponibles. Pour tous les systèmes traités dans ce travail, les volumes molaires des composés en question sont déterminés par la méthode de Fedors (1974). Les tableaux IV.B.2 et IV.B.3 récapitulent les valeurs des propriétés physiques nécessaires pour la corrélation de la solubilité des solutés étudiés avec les méthodes utilisées pour leurs estimations.

Tableau IV.B.2. Propriétés estimées de nabumétone, phénylbutazone et salicylamide nécessaire pour la corrélation par les équations d'état cubiques.

Composés	T_c (K)	P_c (bar)	w	v^s (cm^3/mol)[d]	P^{sub} (bar)[e]		
					308.2 K	318.2 K	328.2 K
Dioxide de carbone	304.20	73.76	0.225				
Nabumétone	843.93 [a]	23.68 [a]	0.602[c]	195.8	1.462×10^{-7}	4.586×10^{-7}	1.313×10^{-6}
Phenylbutazone	984.71 [a]	13.39 [a]	0.412[c]	266.9	9.2×10^{-10}	3.488×10^{-9}	1.357×10^{-8}
Salicylamide	796.95 [a]	56.03 [a]	1.348[c]	79.9	5.833×10^{-8}	2×10^{-7}	6.216×10^{-7}

Tableau IV.B.3. Propriétés estimées des statines nécessaires pour la corrélation par les équations d'état cubiques.

Composés	T_c (K)	P_c (bar)	w [c]	v^s (cm^3/mol)[d]	P^{sub} (bar)				
					308 K	318K	328K	338 K	348 K
Atorvastatine	1028.89 [e]	12.08 [e]	1.1616	368.9	2.00×10^{-16b}	$1.73\times10^{-15\,b}$	$1.29\times10^{-15\,b}$	$8.35\times10^{-14\,b}$	$4.77\times10^{-13\,b}$
Lovastatine	901.80 [e]	13.49 [e]	1.295	335.4	$5.90\times10^{-8\,b}$	$1.71\times10^{-7\,b}$	$4.61\times10^{-7\,b}$	$1.16\times10^{-6\,b}$	$2.74\times10^{-6\,b}$
Rosuvastatine	1065.21 [a]	8.92 [a]	0.7648	293.3	4.24×10^{-13b}	$2.31\times10^{-12\,b}$	$1.11\times10^{-11\,b}$	$4.86\times10^{-11\,b}$	$1.92\times10^{-10\,b}$
Simvastatine	878.52 [e]	13.01 [e]	1.2803	350.7	$1.19\times10^{-11\,e}$	$6.54\times10^{-11\,e}$	$3.12\times10^{-10\,e}$	$1.31\times10^{-9\,e}$	$4.94\times10^{-9\,e}$
Fluvastatine	921.70 [e]	15.40 [e]	1.4726	288.1	8.41×10^{-16b}	$7.83\times10^{-15\,b}$	$6.21\times10^{-14\,b}$	$4.25\times10^{-13\,b}$	$2.55\times10^{-12\,b}$

[a] Estimé par la méthode de Gani.
[b] Estimé par la méthode de Ambrose –Walton.
[c] Estimé par l'expression de Lee-Kesler.
[d] Estimé par la méthode de Fedors.
[e] Estimé par la méthode de Nannoolal.

IV.B.3.2. Détermination de paramètres des composés purs pour l'équation d'état PC-SAFT

Les paramètres de l'équation PC-SAFT pour nabumétone sont estimés par la méthode de contribution de group de Tihic (Tihic et al., 2008) tandis que le modèle empirique de Tihic (Tihic et al., 2007) développé pour les composés aromatiques a été utilisée pour estimer ceux de la phénylbutazone et salicylamide. En ce qui concerne les statines, leurs paramètres sont supposés comme des paramètres ajustables dans la corrélation de la solubilité comme il a été proposé par Spyriouni (Spyriouni et al, 2011), cause que la méthode de Tihic est limitée et elle ne contient pas les valeurs de tous les groupements fonctionnelles.

Table IV.B.4: Paramètres de composés purs de l'équation PC-SAFT pour les solutés solides traités

Composés	m	σ (Å)	ε/k (K)
Dioxide de carbone	2.07[a]	2.78 [a]	169.21 [a]
Nabumetone	6.29	3.66	319.18
Phenylbutazone	6.86	4.14	312.05
Salicylamide	3.39	3.86	334.30
Atorvastatine	9.40	4.20	309.10
Lovastatine	5.60	4.10	233.10
Rosuvastatine	7.70	4.20	299.90
Simvastatine	6.40	4.17	299.60
Fluvastatine	8.90	4.19	342.00

[a] Paramètres de CO_2 pure sont pris de la littérature (Sadowski et Gross, 2002)

IV.B.3.3. Calcul du coefficient de fugacité

L'étape décisive du calcul est la détermination du coefficient de fugacité du soluté solide dans la phase supercritique qui signifié la déviation par rapport à l'idéalité, cette étape est assurée par une équation d'état, comme on peut le constater ce paramètre a une grande influence sur la valeur de la solubilité calculée.

Les deux figures IV.B.3 et IV.B.4 donnent les organigrammes qui ont été développés pour le calcul du coefficient de fugacité (ϕ_2^{SCF}) par les équations d'état cubiques (par exemple PR et SRK) et l'équation d'état PC-SAFT respectivement.

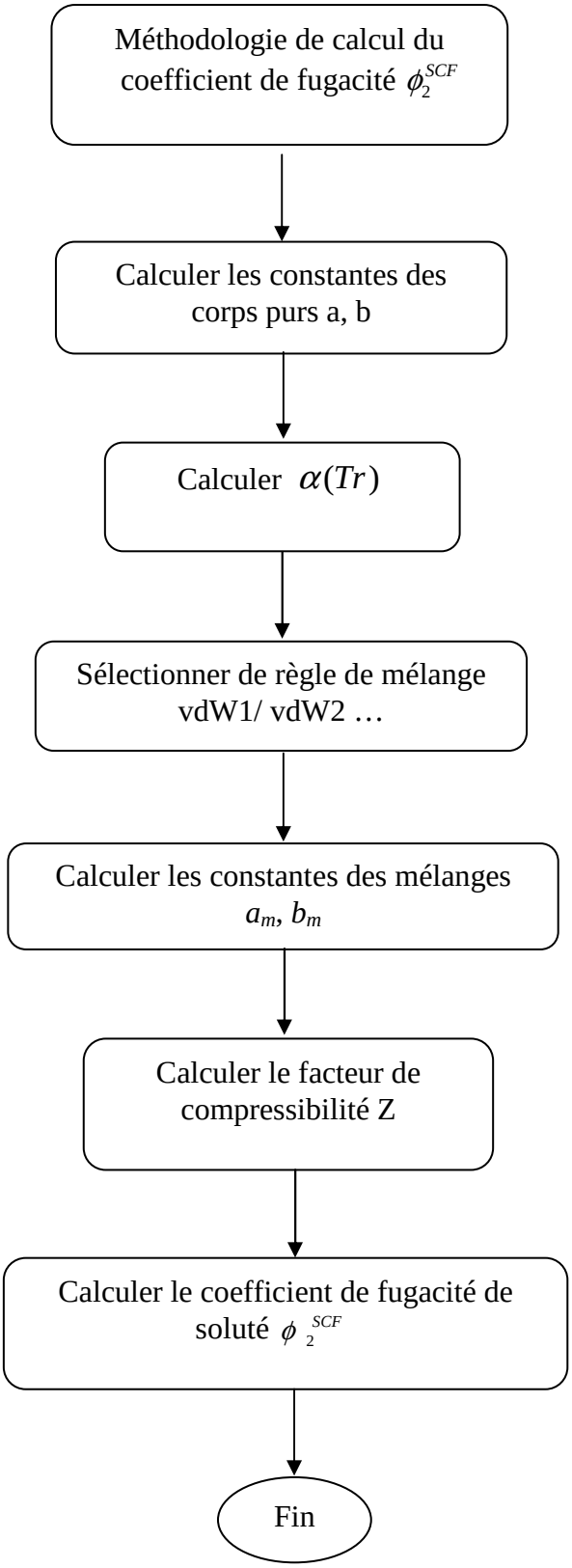


Figure IV.B.3. Organigramme établi pour le calcul de coefficient de fugacité du soluté dans la phase supercritique par les équations d'état cubiques.

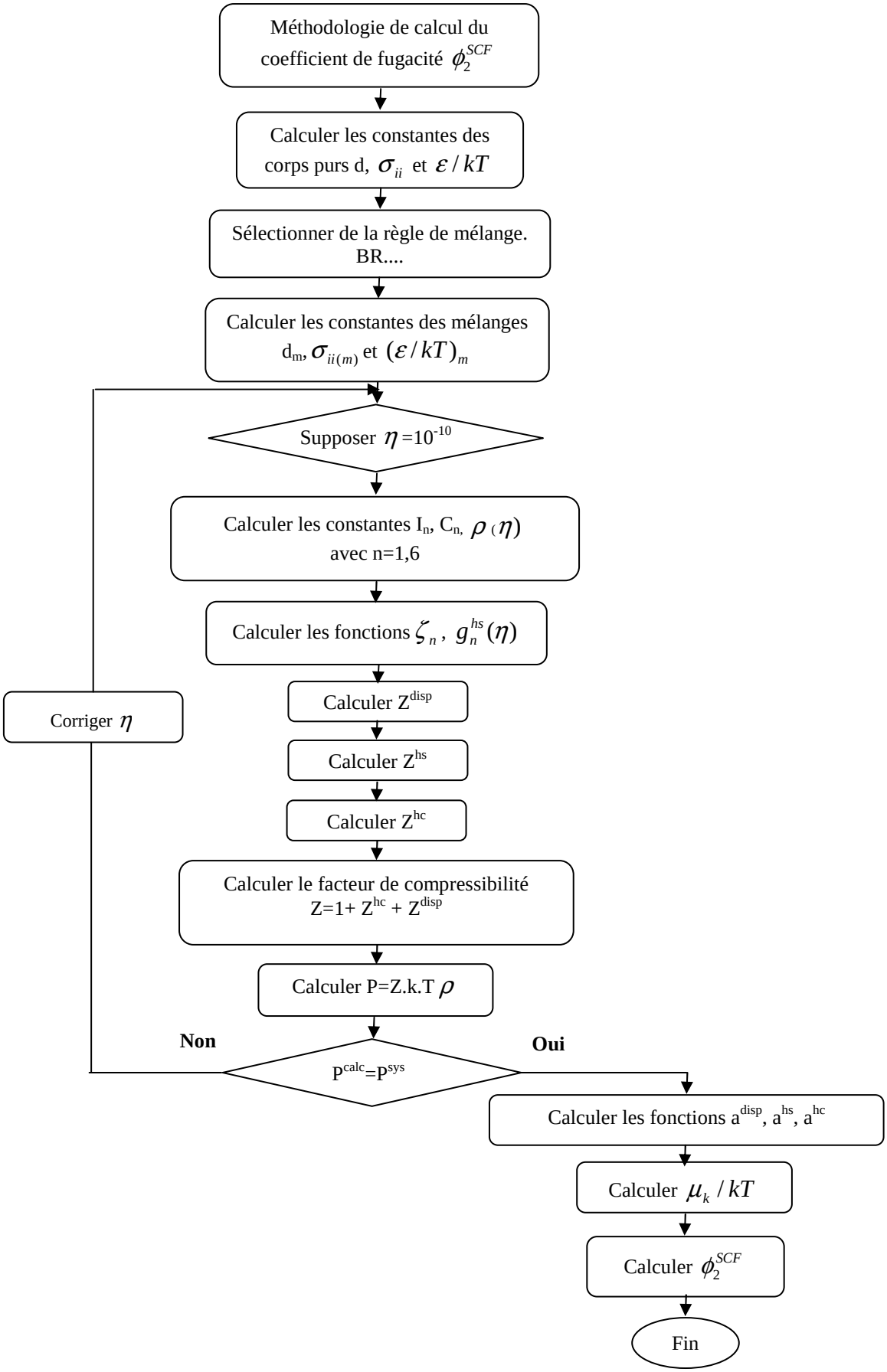


Figure IV.B.4. Organigramme établi pour le calcul de coefficient de fugacité de soluté dans la phase supercritique par l'équation d'état PC-SAFT.

IV.B.4. Résultats et discussion

Dans ce travail la solubilité de trois anti-inflammatoires non stéroïdiens et cinq statines a été estimée à trois températures (308.2, 318.2 et 328.2 K) et cinq températures (308, 318, 328, 338, 348 K) respectivement en utilisant deux équations d'état cubiques (PR et SRK) avec les règles des mélanges (VDW1 et VDW2) et une équation d'état basée sur la théorie associative (PC-SAFT) avec la règle de mélange de berthelot-lorentz. La corrélation est performée par la minimisation de fonction d'objet (OF) définie usuellement :

$$OF = AARD\ (\%) = \frac{100}{N}\sum_{1}^{n}\frac{\left|y_{calc} - y_{\exp}\right|}{y_{\exp}} \qquad \text{(IV.B.1)}$$

Appliquons les étapes de la prédiction détaillées dans l'organigramme établi et à l'aide d'un programme approprié, les résultats de la solubilité des anti-inflammatoires dans le carbone dioxyde à l'état supercritique estimée par les modèles des équations d'état en comparaison avec les données expérimentales en termes du coefficient de régression sont représentés dans les figures ci-dessous.

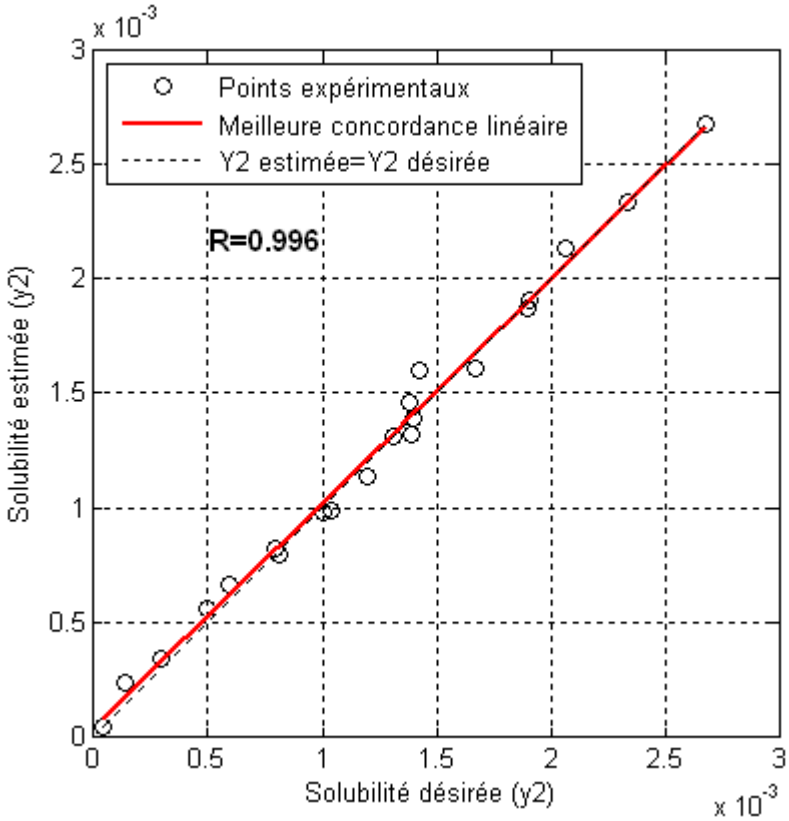


Figure IV.B.5. Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle (SRK +VDW1) pour Nabumétone.

Les représentations graphiques entre les sorties désirées et celles estimées par les équations d'état sont réalisées par la fonction (***postreg. MatLab***), donnant ainsi des coefficients de corrélation proches de 1, pour le système binaire (CO_2 (1) + Nabumétone (2)) en utilisant l'équation d'état SRK avec la règle de mélange (VDW-1) le coefficient de régression est de 0.996, R=0.998 pour l'équation d'état PR avec la règle de mélange (VDW-1).

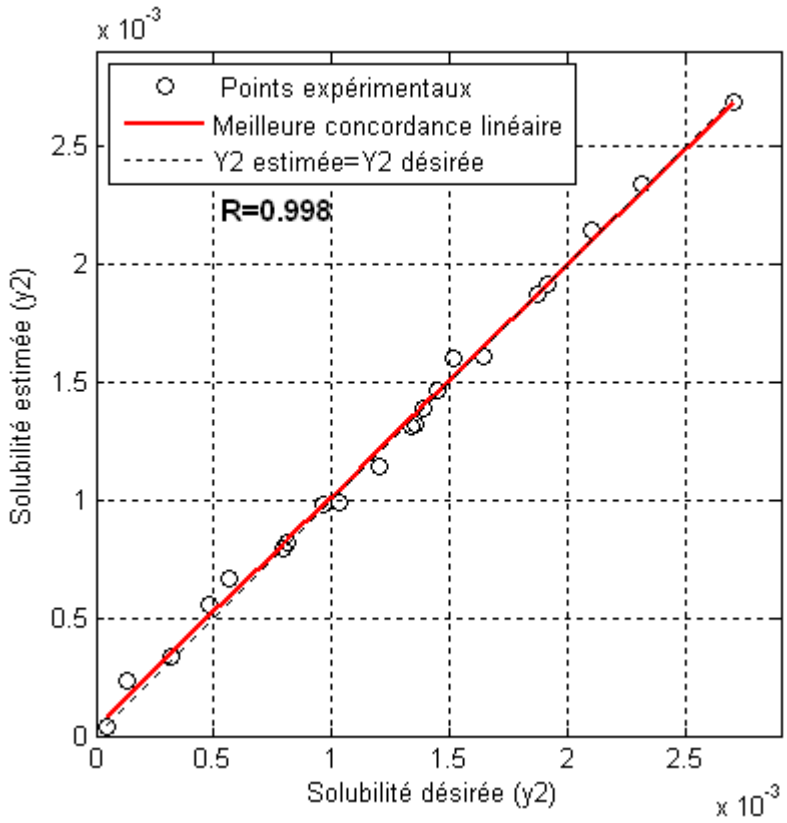


Figure IV.B.6. Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle (PR + VDW-1) pour le Nabumétone.

Tableau IV.B.5 : Régression linéaire en termes d'équations pour les composés.

Composés	Equation $Y_{estimée} = \mathbf{a}\ Y_{exp} + \mathbf{b}$		R
	a	**b**	
Nabumétone (SRK-1)	0.99	$6.5.10^{-6}$	0.996
Nabumétone (PR-1)	0.91	$6.6.10^{-5}$	0.998
Nabumétone (PC-SAFT)	0.82	$2.7.10^{-4}$	0.999
Phénylbutazone (SRK-1)	0.89	$3.3.10^{-5}$	0.990
Phénylbutazone (PC-SAFT)	0.98	$6.5.10^{-6}$	0.999
Phénylbutazone (SRK-2)	0.98	$4.5.10^{-6}$	0.990

Les valeurs des erreurs relatives absolues moyennes (AARD (%)) avec les valeurs optimisées de paramètres d'interaction binaires pour les équations d'état utilisées pour les systèmes (CO_2 + Nabumetone), (CO_2 + Phenylbutazone) et (CO_2 + salicylamide) sont représentées dans le tableau IV.B.6.

Ce tableau montre que les valeurs d'erreurs % AARD obtenues avec le modèle PR-VDW1 varient de 4.7 % à T=308.2 K pour le système nabumetone-CO_2 jusqu'à 34.3 % à T=328.2 K pour le système salicylamide-CO_2, tandis que avec le modèle PR-VDW2 les erreurs AARD (%) varient entre (4.5 et 32.3 %) pour les mêmes systèmes à même températures, respectivement. De plus, l'application de modèle SRK-VDW1 a donné des déviations allant de 3.8 % à T=328.2 K pour le système nabumetone-CO_2 jusqu'à 32.2 % trouvées à T=328.2 K pour le système salicylamide-CO_2 et avec le modèle SRK-VDW2, les erreurs changent de 3.4 % à 32.1 % pour les mêmes systèmes à même températures, respectivement.

Pour l'équation d'état PC-SAFT, la déviation varie entre 1.4 % obtenue pour le système nabumetone-CO_2 à T=318.2 K et 22 % trouvée dans la corrélation de système binaire salicylamide-CO_2 à T=328.2 K. Ce qu'on peut conclure aussi que les erreurs obtenues augmentent avec l'augmentation de la température. Par exemple, la valeur de l'erreur AARD (%) obtenue avec PR-VDW1 pour le système salicylamide-CO_2 à T=308.2 K (21.2%) augmente avec 11% pour le même système à T=328.2 K (32.3%).

Table IV.B.6: Résultats de corrélation de solubilité de Nabumetone, Phenylbutazone et salicylamide dans le CO_2-SC avec PR, SRK en utilisant VDW1 et VDW2 et PC-SAFT avec la règle de mélange BR.

Modèles	Paramètres	T=308.2 K			T=318.2 K			T=328.2K		
		Nabumétone	Phenylbutazone	salicylamide	Nabumétone	Phenylbutazone	salicylamide	Nabumétone	Phenylbutazone	salicylamide
PR-vdw1	k_{12}	0.1076	0.0154	0.1501	0.1017	0.0123	0.1331	0.095	0.0101	0.1098
	AARD (%)	4.7	6.6	21.2	7.1	11.6	28.6	5.1	15. 00	32.3
PR-vdw2	k_{12}	0.1057	0.013	0.15	0.098	0.0068	0.133	0.101	-0.002	0.1095
	l_{12}	-0.65	-0.50	-0.3868	-0.717	-0.70	-0.2911	0.81	-0.72	-0.45
	AARD (%)	4.5	6.2	21.2	6.8	10.7	28.6	5.0	10.7	32.3
SRK-vdw1	k_{12}	0.1191	0.0269	0.0174	0.1124	0.0222	0.1559	0.1024	0.0188	0.1323
	AARD (%)	6.3	8.8	20.7	7.7	12.0	27.9	3.8	14.4	32.2
SRK-vdw2	k_{12}	0.1169	0.024	0.1738	0.11	0.0173	0.1558	0.11	0.11	0.1319
	l_{12}	-0.59	-0.54	-0.12	-0.47	-0.69	-0.70	0.80	-0.70	-0.67
	AARD (%)	6.1	8.5	20.7	7.6	11.3	27.9	3.4	13.1	32.1
PC-SAFT	k_{12}	0.1123	0.0921	0.0048	0.095	0.0871	$-6.53.10^{-4}$	0.0996	0.083	-0.0109
	AARD (%)	1.6	3.9	8.8	1.4	6.4	14.9	1.9	16.0	22.0

Les résultats de corrélation des statines donnés dans les tableaux IV.B.7 et IV.B.8 confirment la supériorité de l'équation PC-SAFT dans la prédiction de la solubilité par rapport aux équations d'état cubiques.

Table IV.B.7: Résultats de corrélation de la solubilité des statines (AV, LV and RV) dans le CO_2-SC avec PR, SRK en utilisant VDW1 et VDW2 et PC-SAFT avec la règle de mélange BR.

Modèles	Paramètres	T=308 K			T=318K			T=328K			T=338 K			T=348K		
		AV	LV	RV	AV	LV	RV	AV	LV	RV	AV	LV	RV	AV	LV	RV
PR-vdw1	k_{12}	0.0537	0.353	0.1014	0.0418	0.3627	0.0975	0.03	0.3802	0.0932	0.0146	0.3977	0.0885	0.0017	0.4115	0.081
	AARD (%)	44.6	64.7	10.3	35.4	70.3	11.9	30.6	74.7	12.2	28.9	72.9	18.1	24.4	68.4	23.9
PR-vdw2	k_{12}	0.053	0.353	0.1016	0.0424	0.3628	0.098	0.031	0.3804	0.093	0.0269	0.3977	0.0882	0.0058	0.4115	0.0817
	l_{12}	-0.79	-0.493	-0.793	0.856	-0.85	0.97	0.9	-0.77	-0.545	0.88	-0.745	-0.63	0.88	-0.50	-0.788
	AARD (%)	44.7	64.6	10.3	35.3	70.1	12.0	29.9	74.7	12.2	27.5	72. 4	18.0	22.5	68.3	23.6
SRK-vdw1	k_{12}	0.0807	0.3861	0.1187	0.0774	0.395	0.1135	0.063	0.411	0.1079	0.0499	0.426	0.1006	0.029	0.4368	0.09
	AARD (%)	51.4	68.2	16.2	42.6	72.9	14.8	36.7	75.0	14.4	34.0	72.0	18.3	27.7	66.8	21.9
SRK-vdw2	k_{12}	0.086	0.3864	0.1186	0.0757	0.395	0.1131	0.0625	0.4112	0.1076	0.045	0.426	0.1011	0.031	0.437	0.0911
	l_{12}	-0.1574	-0.88	-0.778	0.852	-0.75	-0.80	0.89	-0.80	-0.796	0.88	-0.79	0.88	0.90	-0.79	-0.79
	AARD (%)	51.4	68.3	16.2	42.7	72.9	14.8	35.8	75.6	14.4	31.5	72.1	18.4	24.6	66.8	21.9
PC-SAFT	k_{12}	0.0377	0.0785	0.0558	0.0293	0.0784	0.055	0.02	0.3977	0.046	0.0113	0.085	0.0405	0.023	0.0878	0.0345
	AARD (%)	11.6	4.9	9.0	9.4	4.1	8.5	13.4	4.2	8.3	20.0	6.6	15.1	28.0	7.4	20.5

Les valeurs d'erreurs AARD (%) obtenues avec PC-SAFT changent entre (2.9 % - 28 %). cependant, des déviations importantes ont été observées lors de l'application des équations d'état cubiques. Par exemple, AARD (%) obtenue avec PR-VDW1 varie entre 10.3% à 308 K pour le système CO_2-RV et 74.7 % trouvées à 328 K pour le mélange CO_2-LV, alors que avec SRK-VDW1 la déviation varie de 16.2 % jusqu'à 75 % pour les mêmes systèmes aux mêmes températures, respectivement.

La corrélation des données expérimentales donne des meilleures valeurs aux paramètres d'interaction binaires (k_{12}) qui est introduit pour corriger les interactions énergétiques entre le soluté et le fluide supercritique (elles varient entre -0.0091 obtenue pour le mélange (CO_2 +FV) avec le modèle PR-VDW2 à T = 348 K et 0.437 obtenue pour le mélange (CO_2 + LV) avec le modèle SRK-VDW2. Cependant, des grandes et négatives valeurs ont été obtenues pour le deuxième paramètre d'interaction binaire (l_{12}) où la plus grande valeur est obtenue dans la corrélation de système (CO_2 +AV) à T = 348 K et le système (CO_2 + SV) à T = 338 K avec le modèle SRK-VDW2. Tel résultat n'est pas surprenant car le paramètre d'interaction binaire l_{12} est introduit dans le paramètre de mélange (b_m) pour corriger les interactions volumétriques entre le soluté solide et le solvant. L'analyse de systèmes binaires traités montre qu'ils se décomposent de solvant avec petites molécules (la masse molaire de CO_2 est de 44 g/mol) et de larges solutés solides (la masse molaire varie entre 137 g/mol pour salicylamide et 540 g/mol pour AV) donnant ainsi des mélanges fortement asymétriques. Dans ce cas, grandes valeurs pour le paramètre l_{12} sont attendues pour bien représenter le complexe formé de l'association du soluté avec le solvant. Malgré ces valeurs, il n y a pas une grande influence sur l'erreur AARD (%) lorsque la règle de mélange VDW2 est utilisée au lieu de la règle de mélange VDW1 et ce peut être expliqué par :

1. Le paramètre l_{12} est lié aux interactions volumétriques entre le CO_2 SC et le soluté. Telle correction a de petite influence sur la corrélation de la solubilité de mélange solide- fluide supercritique de fait que la concentration de soluté solide est proche de zéro (la fraction molaire (y_2)) et celle de solvant et dans l'ordre de 0.999. Par conséquent, le comportement de ces mélanges est régit par les interactions énergétiques dues à la nature des atomes et liaisons qui forment le complexe plus que le nombre relatif des molécules solides dans le CO_2-SC.

2. Certaines déviations importantes enregistrées lors de corrélation par les équations d'état peuvent être les résultats de la formation des agrégats qui doivent être pris en considération avec beaucoup d'études expérimentales qui concerne ce phénomène.

Table IV.B.8: Résultats de corrélation de la solubilité des statines (FV et SV) dans le CO_2-SC avec PR, SRK en utilisant VDW1 et VDW2 et PC-SAFT avec la règle de mélange BR.

Modèle	Paramètres	T=308 K		T=318K		T=328K		T=338 K		T=348K	
		SV	FV	SV	FV	SV	FV	SV	FV	SV	FV
PR-vdw1	k_{12}	0.1485	0.0355	0.1537	0.0263	0.1592	0.0165	0.165	0.006	0.1758	-0.0062
	AARD (%)	49.5	14.3	51.8	20.8	56.5	24.4	55.8	29.2	55.4	36.3
PR-vdw2	k_{12}	0.148	0.0357	0.1533	0.0263	0.1592	0.0157	0.1653	0.0044	0.1743	-0.0091
	l_{12}	-0.88	0.4553	-0.80	0.0978	0.0313	-0.769	0.894	-0.789	0.74	-0.875
	AARD (%)	49.2	14.3	51.7	20.8	56.5	24.3	55.7	28.7	55.4	34.7
SRK-vdw1	k_{12}	0.1824	0.0745	0.1865	0.0645	0.1908	0.0518	0.1949	0.0408	0.1948	0.0274
	AARD (%)	56.5	15.5	57.9	20.0	60.4	23.7	56.2	28.0	56.9	33.8
SRK-vdw2	k_{12}	0.1845	0.0746	0.1834	0.0643	0.1908	0.051	0.195	0.0404	0.1961	0.0247
	l_{12}	-0.80	0.1922	-0.79	-0.3895	0.238	-0.87	0.90	-0.228	0.89	-0.736
	AARD (%)	56.7	15.5	57.9	20.0	60.4	23.6	56.0	28.1	56.7	32.3
PC-SAFT	k_{12}	0.0526	0.0783	0.0529	0.0727	0.0508	0.0667	0.0485	0.06	0.0473	0.054
	AARD (%)	9.5	13.7	7.9	15.2	5.0	19.9	2.9	24.3	19.4	27.3

Les Figures IV.B.7-IV.B.11 représentent une régression linéaire de la solubilité calculée par les différents modèles considérés dans ce travail et la solubilité expérimentale où on trouve en ordonnées la solubilité en fraction molaire calculée par les équations PC-SAFT, PR et SR et en abscisses la solubilité désirée.

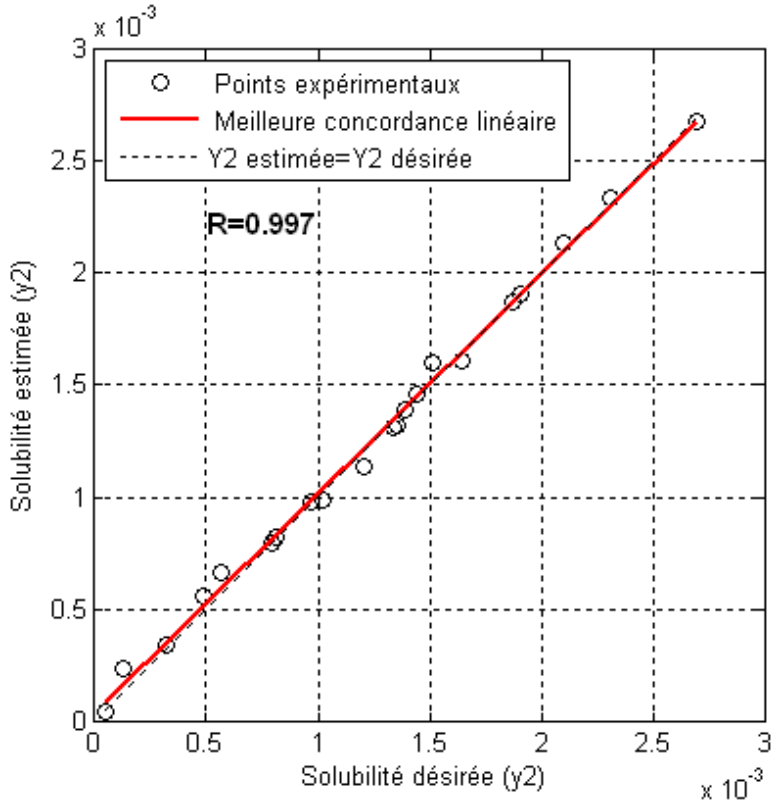


Figure IV.B.7. Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par l'équation d'état (PR + VDW2) pour le Nabumétone.

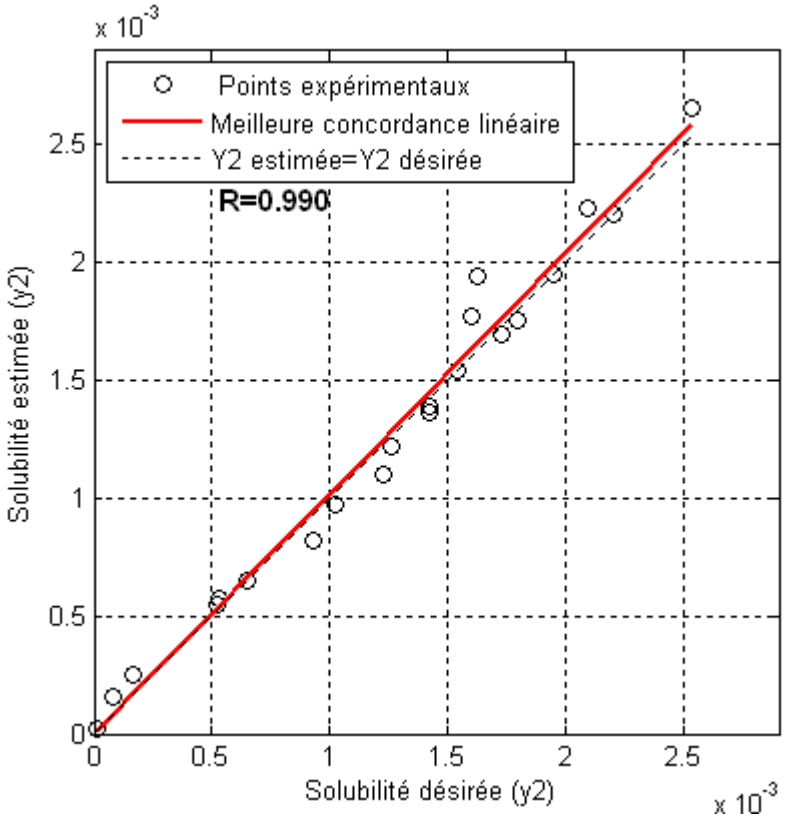


Figure IV.B.8. Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par l'équation d'état (SRK + VDW2) pour la phénylbutazone.

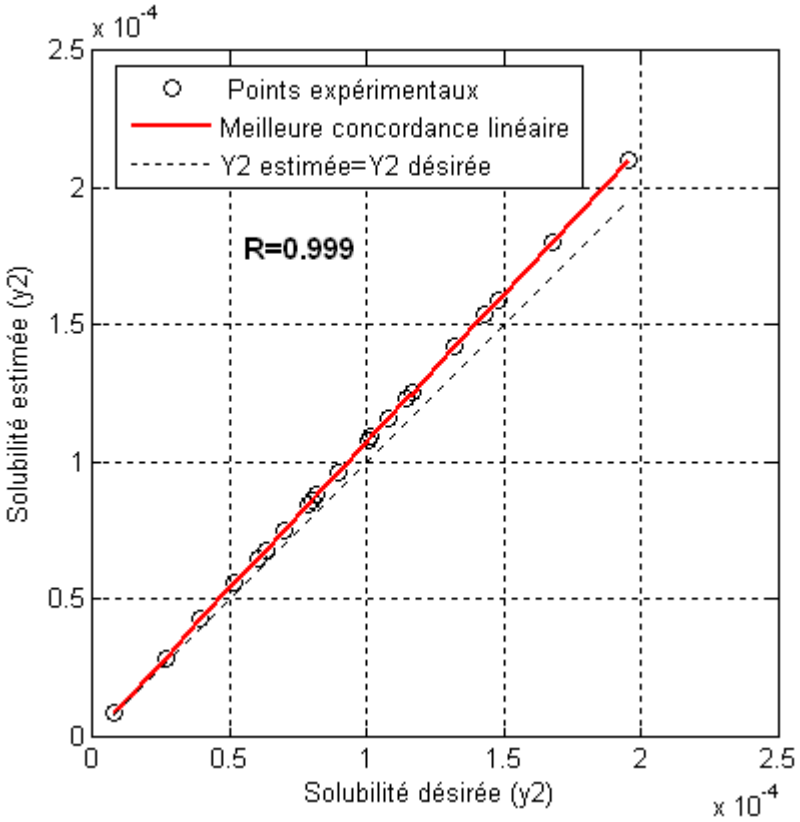


Figure IV.B.9. Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par le modèle PC-SAFT pour la phénylbutazone.

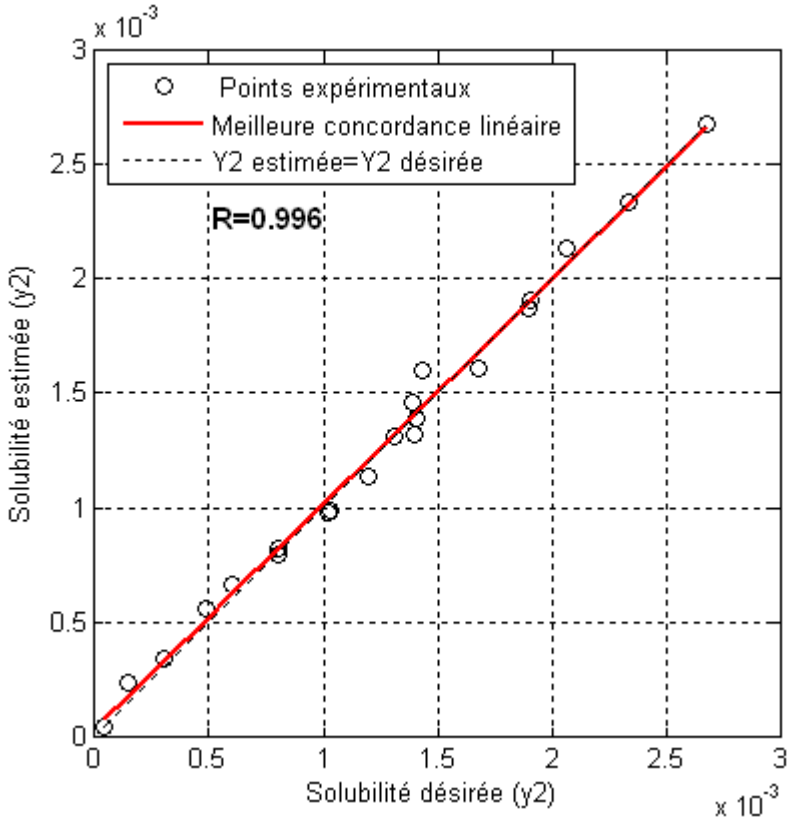


Figure IV.B.10. Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par l'équation d'état (SRK+VDW2) pour le nabumétone.

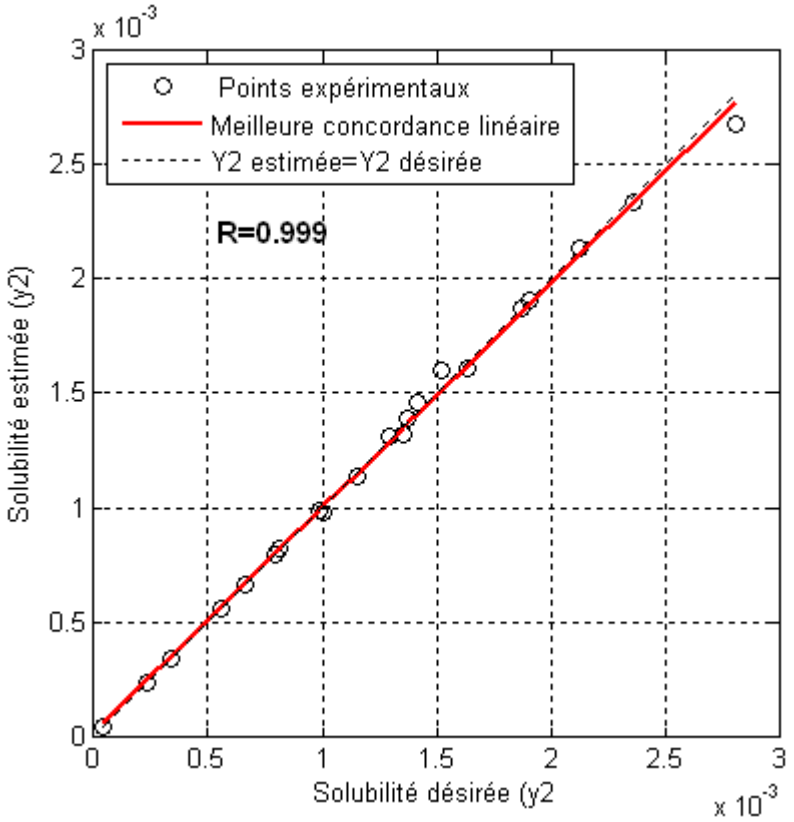


Figure IV.B.11. Comparaison entre les sorties désirées et celles calculées par l'équation d'état PC-SAFT pour le nabumétone.

Pour voir l'influence de la méthode d'estimation de la pression de sublimation et les propriétés critiques sur l'erreur globale de la solubilité, plusieurs méthodes d'estimation ont été évaluées. Les résultats de la variation de l'erreur relative moyenne pour chaque isotherme sont récapitulés dans les figures ci-dessous.

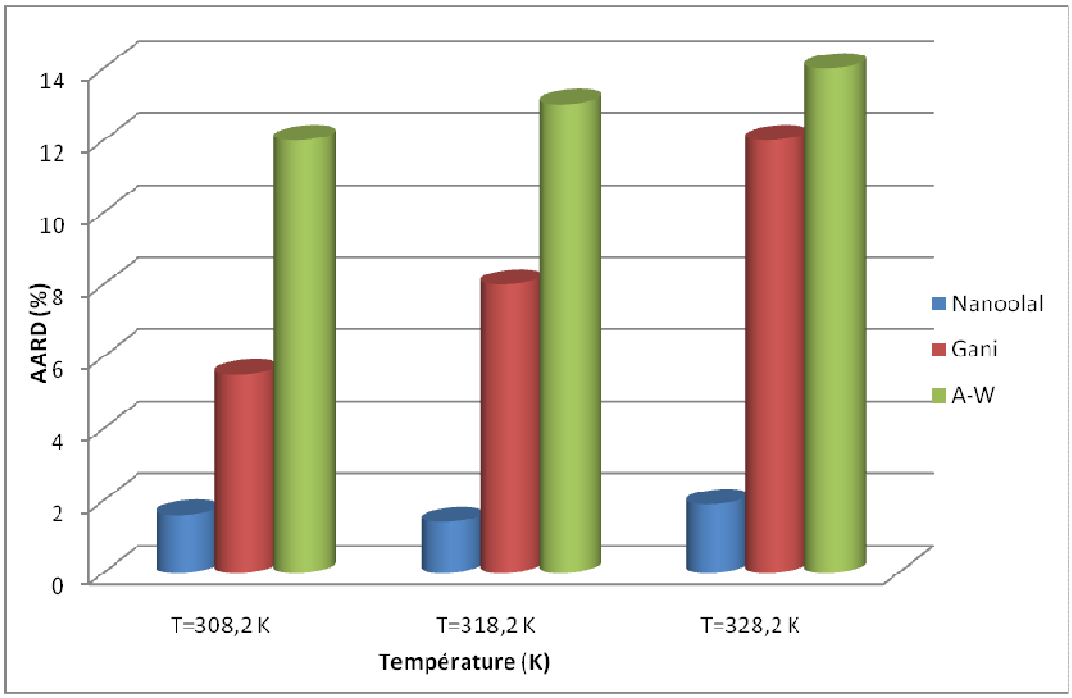


Figure IV.B.12. Influence de la méthode d'estimation de la pression de sublimation sur l'erreur absolue générale pour chaque isotherme pour l'équation PC-SAFT (cas de nabumétone).

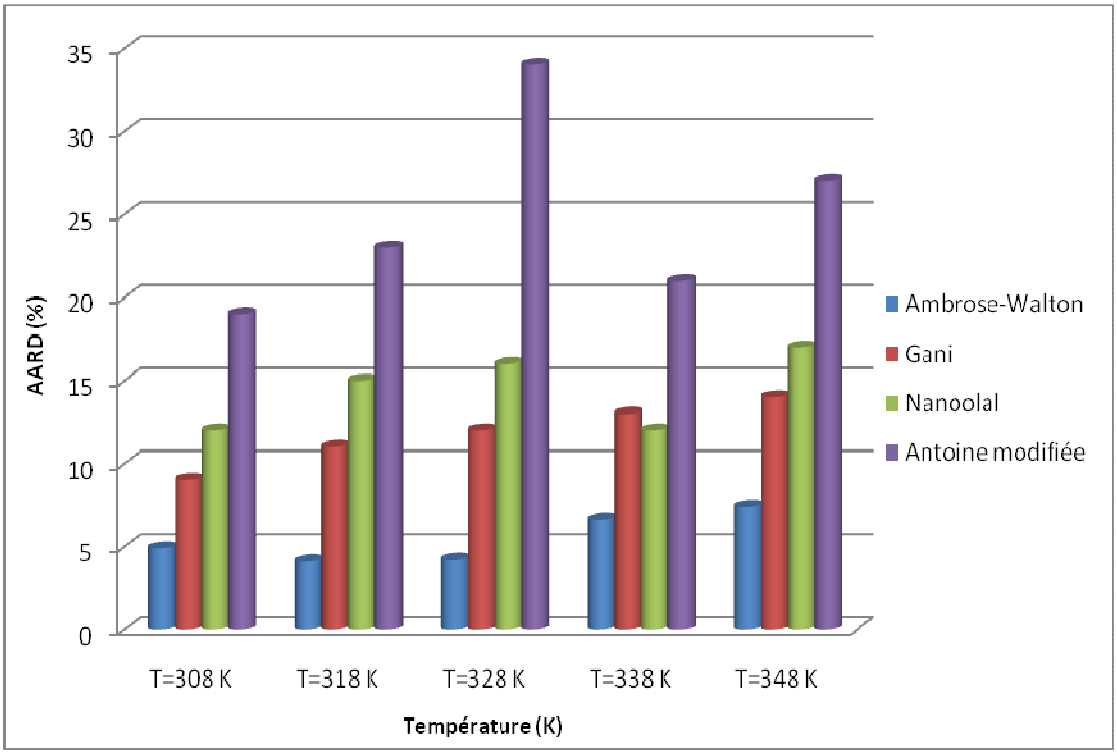


Figure IV.B.13. Influence de la méthode d'estimation de la pression de sublimation sur l'erreur l'erreur relative absolue moyenne pour chaque isotherme pour l'équation PC-SAFT (cas de lovastatine).

Les figures (IV.B.14 - IV.B.16) montrent que les valeurs estimées de la pression de sublimation et les propriétés critiques jouent un rôle décisif dans la précision des résultats de la solubilité estimée par les modèles. Il est clair que la méthode de Gani donne les meilleures valeurs des propriétés critiques, tandis que les deux méthodes Nanoolal et A-W donnent les meilleures valeurs de la pression de sublimation pour le nabumétone et lovastatine respectivement.

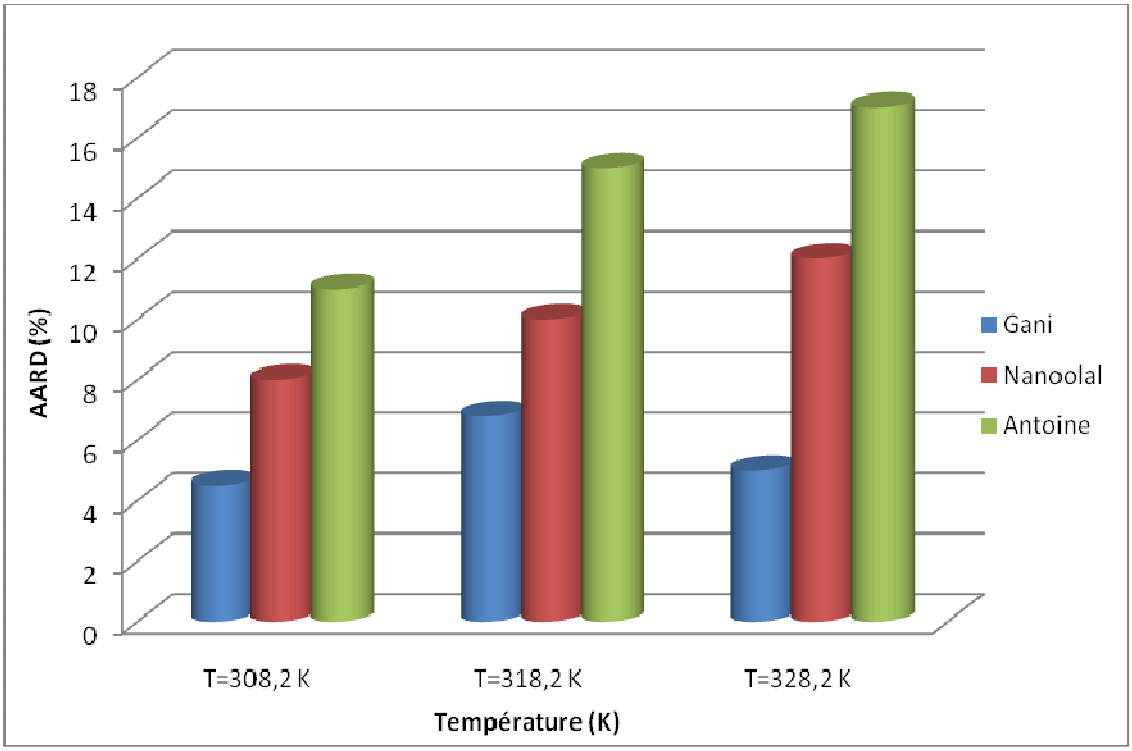


Figure IV.B.14. Influence de la méthode d'estimation des propriétés critiques sur l'erreur absolue globale pour l'équation PR-VDW2 (cas de nabumetone).

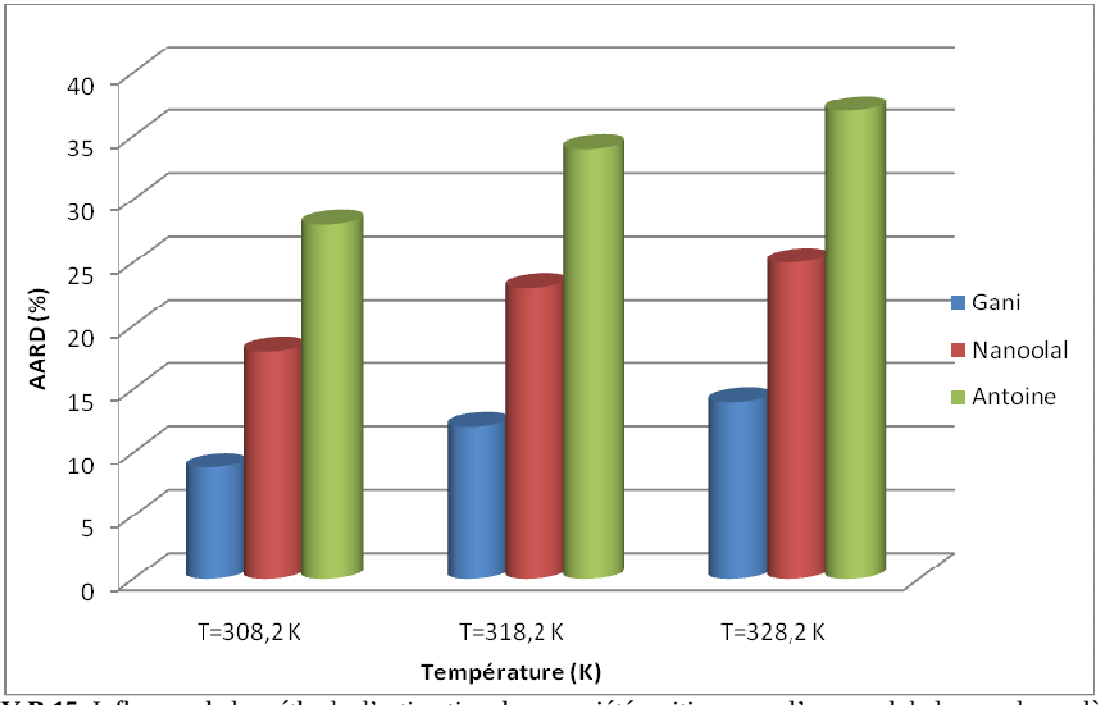


Figure IV.B.15. Influence de la méthode d'estimation des propriétés critiques sur l'erreur globale pour le modèle SRK-VDW1 (cas de phénylbutazone).

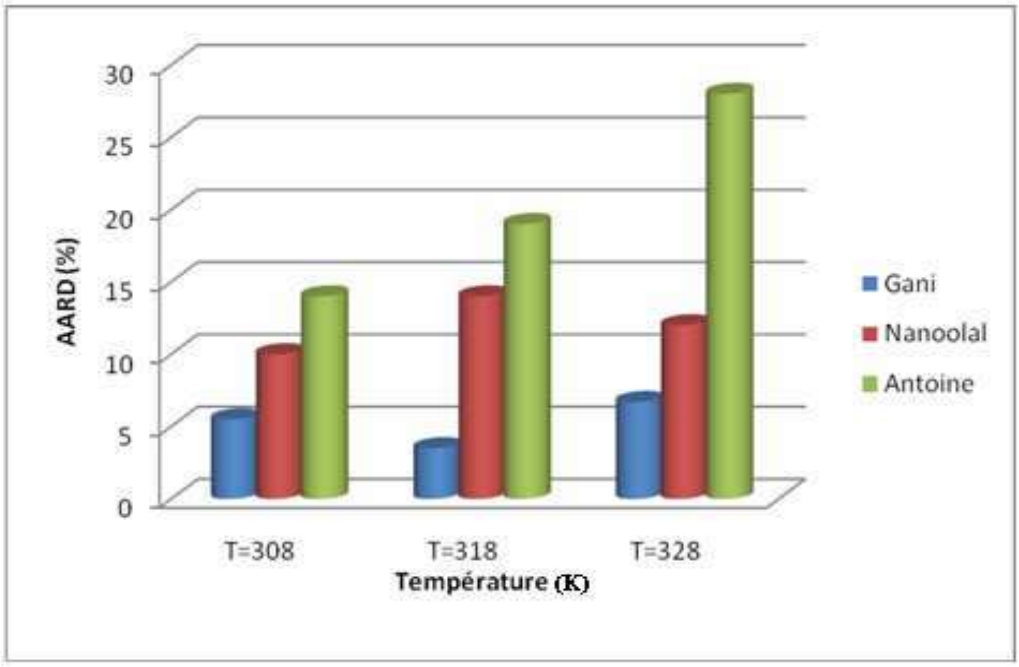


Figure IV.B.16: Influence de la méthode d'estimation des propriétés critiques sur l'erreur globale (AARD) pour l'équation SRK-VDW1 (cas de nabumétone)

Une autre forme de comparaison entre les résultats de corrélation de la solubilité des solides en termes d'erreur (AARD %) est donnée sous forme des graphes d'histogrammes dans les figures IV.B.17 – IV.B.21. Ces dernières montrent la supériorité de l'équation PC-SAFT par rapport aux équations d'état cubiques (PR et SRK) dans le domaine de température et pression expérimentales et pour l'ensemble des composés traités dans ce travail.

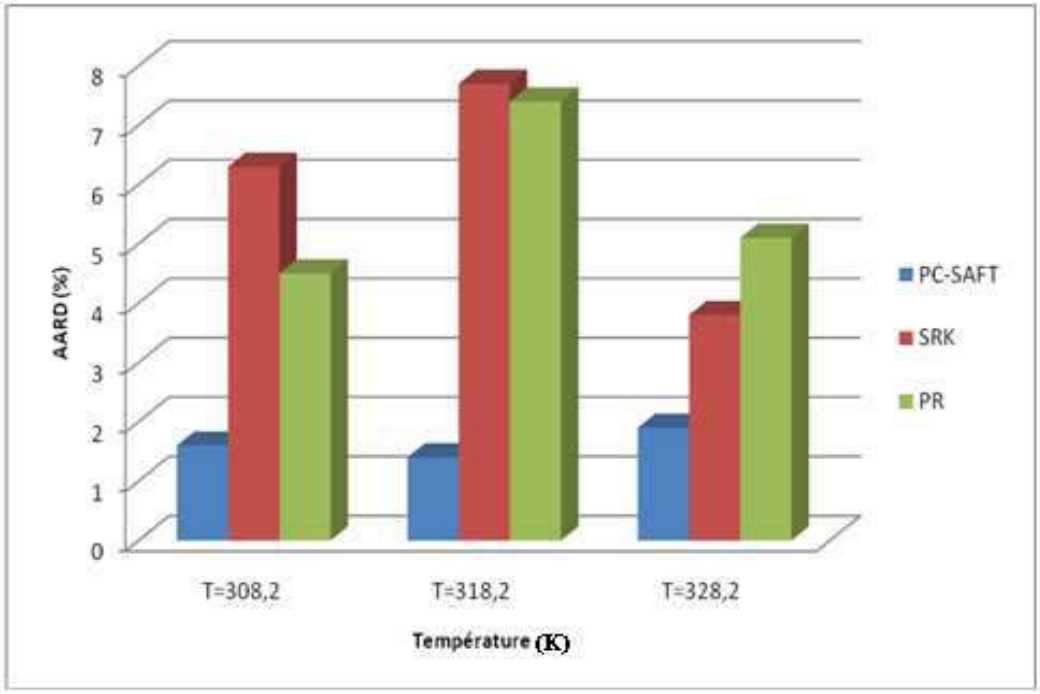


Figure IV.B.17. Variation de l'erreur relative absolue moyenne (AARD) obtenue par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT par rapport à l'expérimentale en fonction de température (cas de nabumétone).

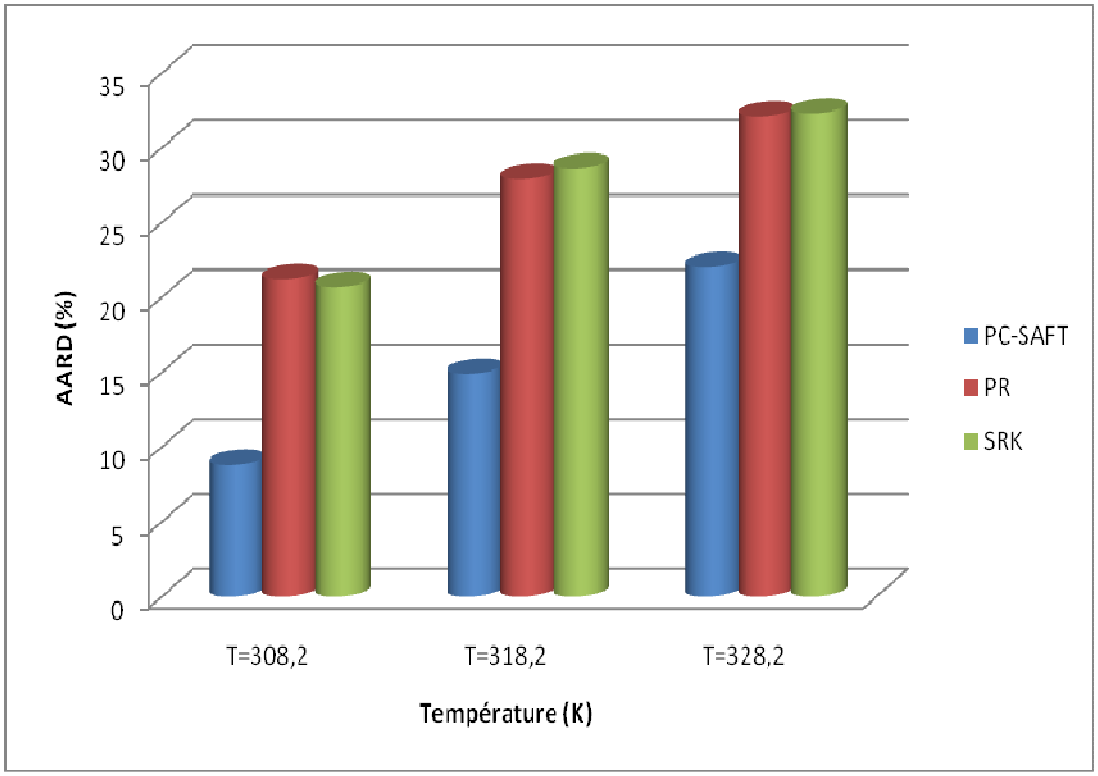


Figure IV.B.18. Variation de l' l'erreur relative absolue moyenne (AARD) obtenue par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT par rapport à l'expérimentale en fonction de température (cas de salicylamide)

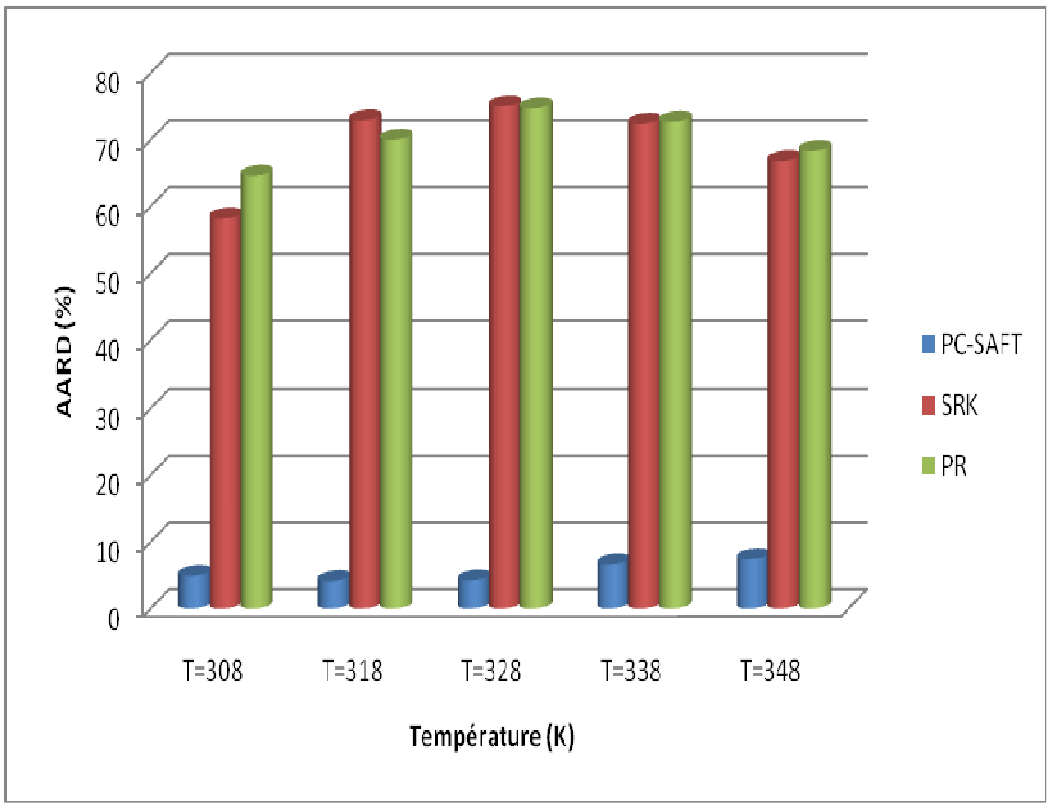


Figure IV.B.19. Variation de l'erreur relative absolue moyenne (AARD) obtenue par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT par rapport à l'expérimentale en fonction de température (cas de lovastatine)

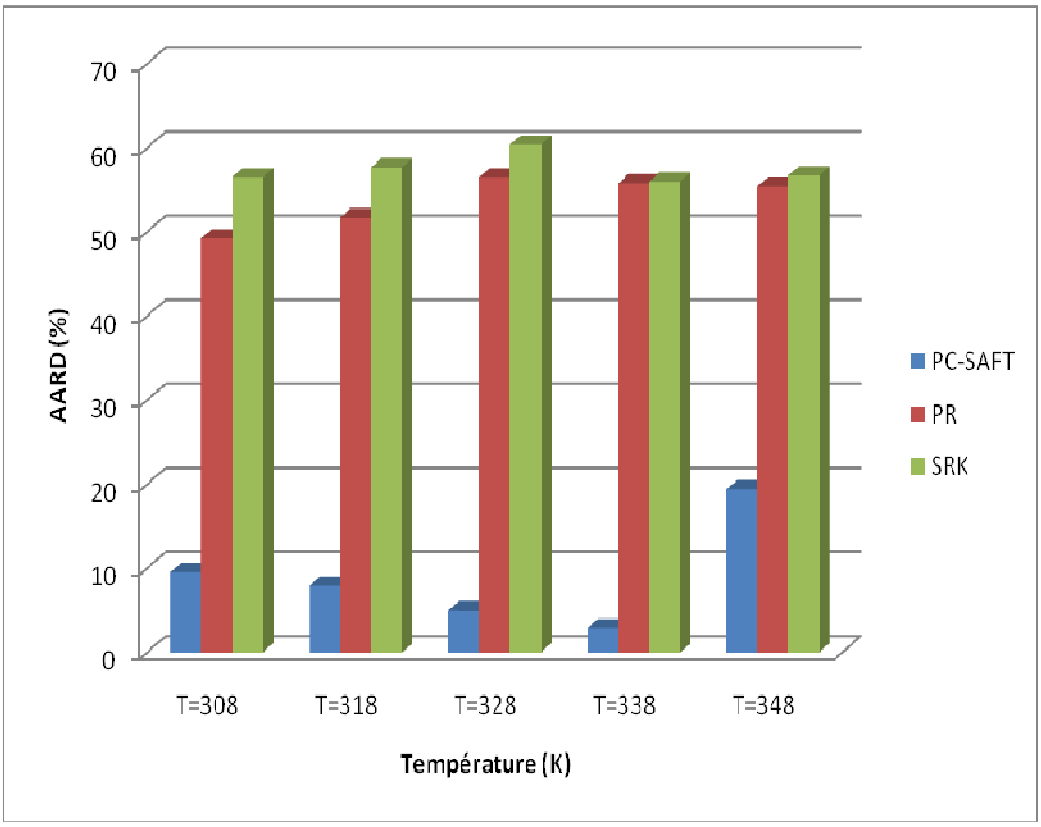


Figure IV.B.20. Variation de l'erreur relative absolue moyenne (AARD) obtenue par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT par rapport à l'expérimentale en fonction de température (cas de simvastatine)

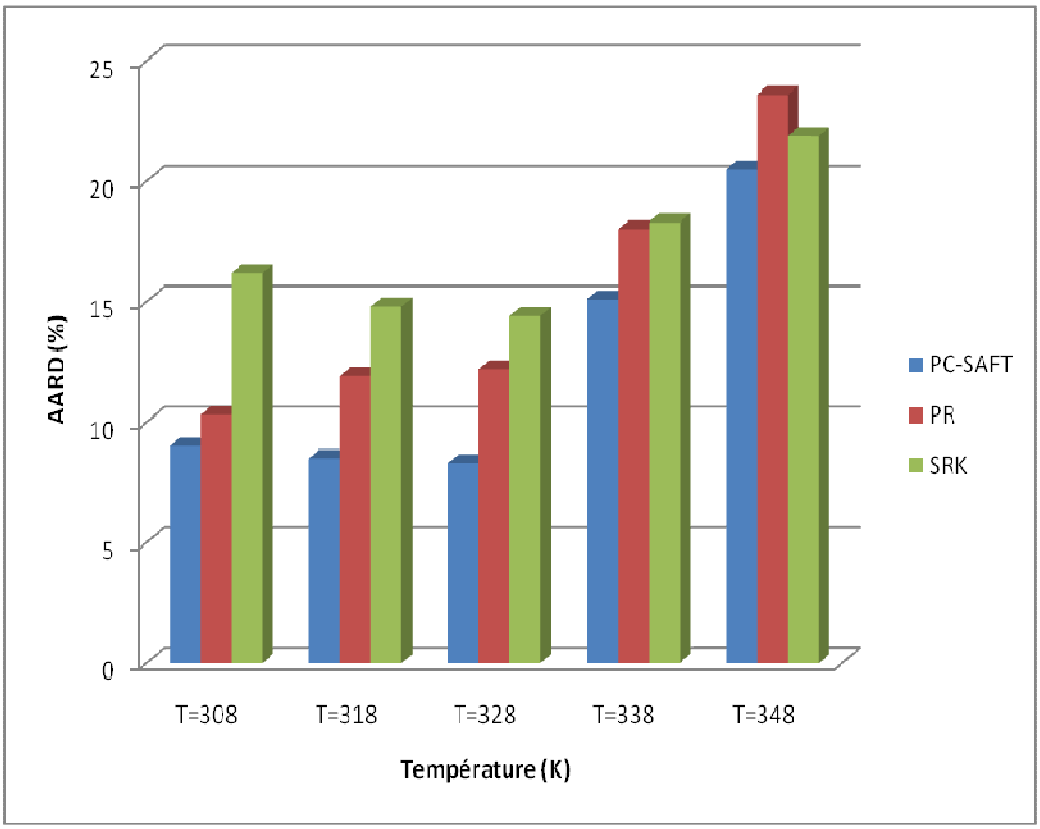


Figure IV.B.21. Variation de l'erreur relative absolue moyenne (AARD) obtenue par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT par rapport à l'expérimentale en fonction de température (cas de Rosuvastatine)

La variation de paramètre d'interaction binaire optimisé en fonction de la température est représentée dans les figures IV.22- IV. 24 montrent qu'à l'exception de la valeur trouvée à T=348 (cas de l'atrorvastatine), ce paramètre a une variation inversement proportionnelle à l'augmentation de la température.

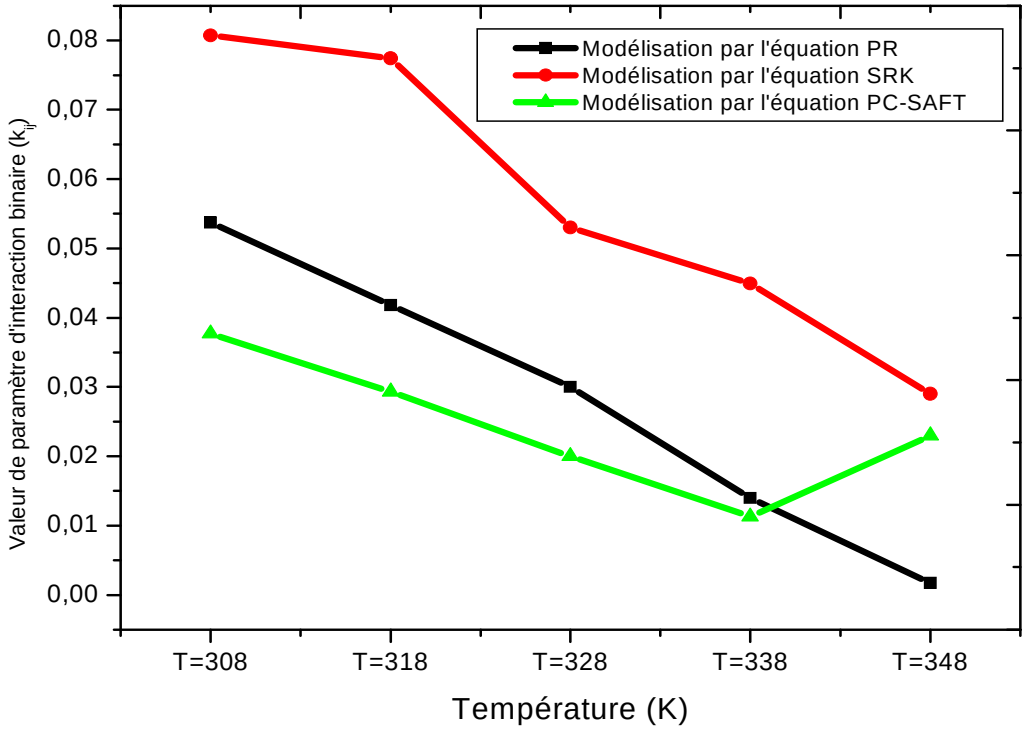


Figure IV.B.22. Variation de paramètre d'interaction binaire optimisé (k_{ij}) en fonction de température pour les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT (cas de l'atorvastatine).

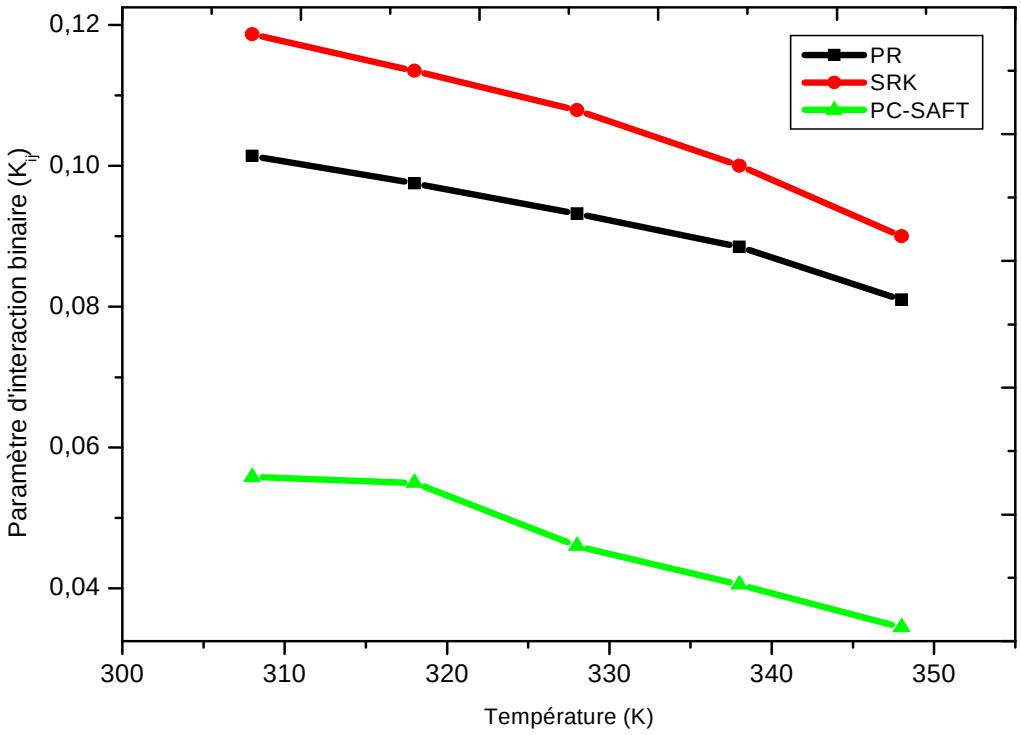


Figure IV.B.23. Variation de paramètre d'interaction binaire optimisé (k_{ij}) en fonction de la température pour les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT (cas de rosuvastatine).

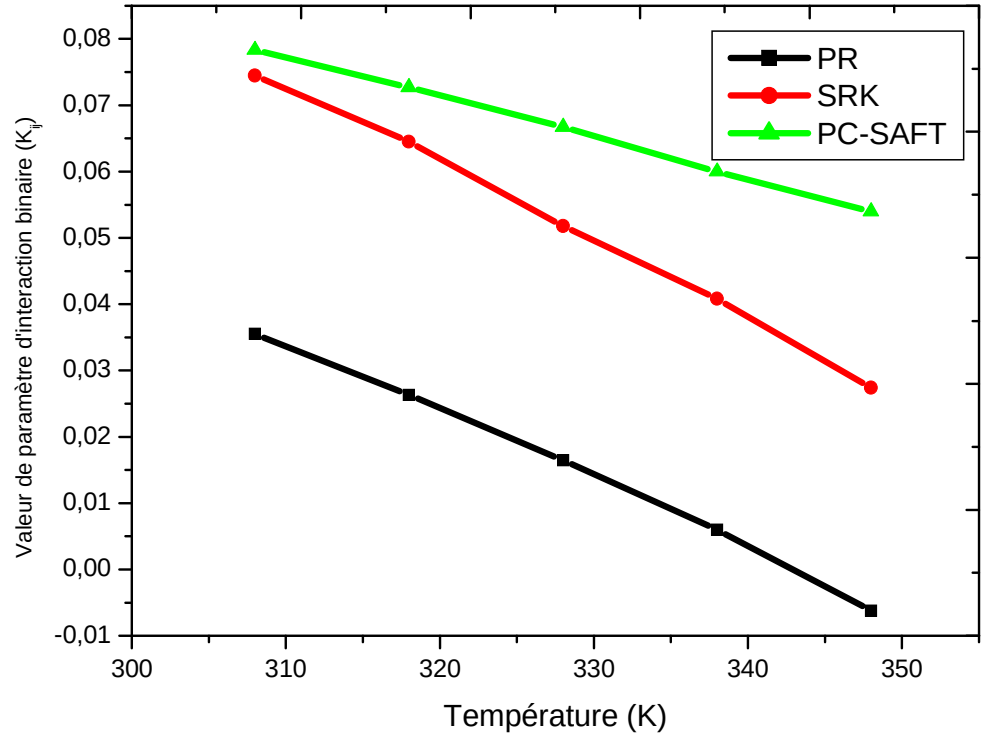


Figure IV.B.24. Variation de paramètre d'interaction binaire optimisé (k_{ij}) en fonction de température pour les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT (cas de fluvastatine).

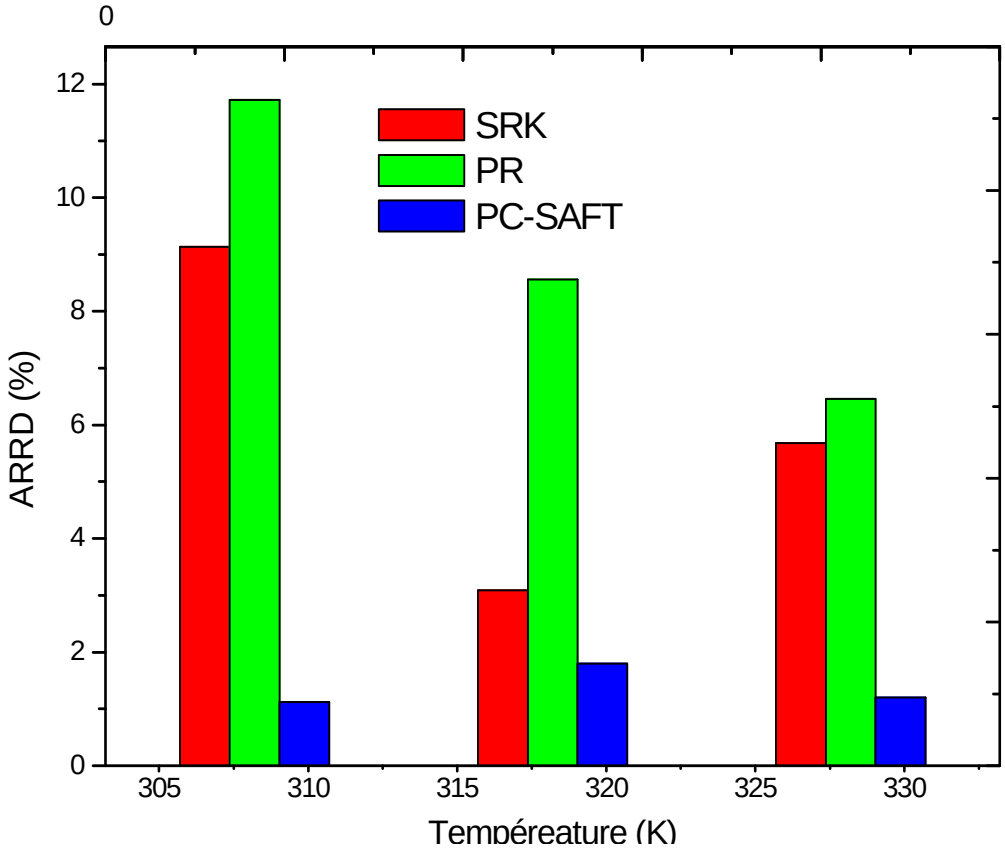


Figure IV.B.25. Représentation des erreurs obtenues par les différents modèles utilisés pour la prédiction de la solubilité (cas phénylbutazone).

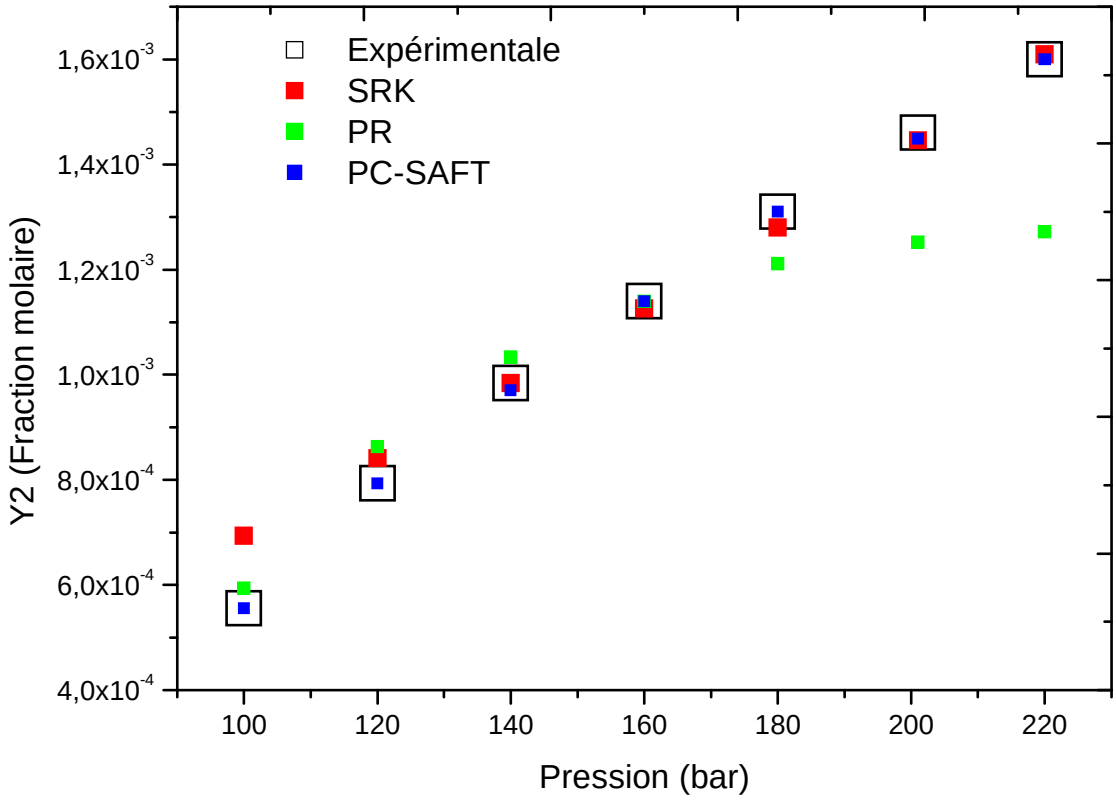


Figure IV.B.26. Variation de la solubilité de la phénylbutazone en fonction de la pression à T=308.2 K. {Les objets vides et pleins représentent respectivement la solubilité expérimentale et celle calculée par les équations d'état PR, SRK et PC-SAFT}.

La représentation graphique de la solubilité de la phénylbutazone en fonction de la pression à T=308.2 K (Figure IV.B.26), montre qu'il y a une grande déviation dans la prédiction de la solubilité au-delà de pression 180 bars par l'équation d'état cubique Peng-Robinson tandis que une bonne concordance de la solubilité calculée par les deux équations d'état SRK et PC-SAFT avec les données expérimentales et ce pour tous les points considérés dans ce travail.

Les figures (IV.B.27 et IV.B.28) représentent une comparaison entre les résultats expérimentaux de la solubilité de la phénylbutazone avec ceux obtenus par les équations d'état en fonction de la pression, où elles montrent que l'équation de PC-SAFT est plus performante que les équations PR et SRK à T=318.2 K où les triangles pleins blues se trouvent à l'intérieur des triangles vides.

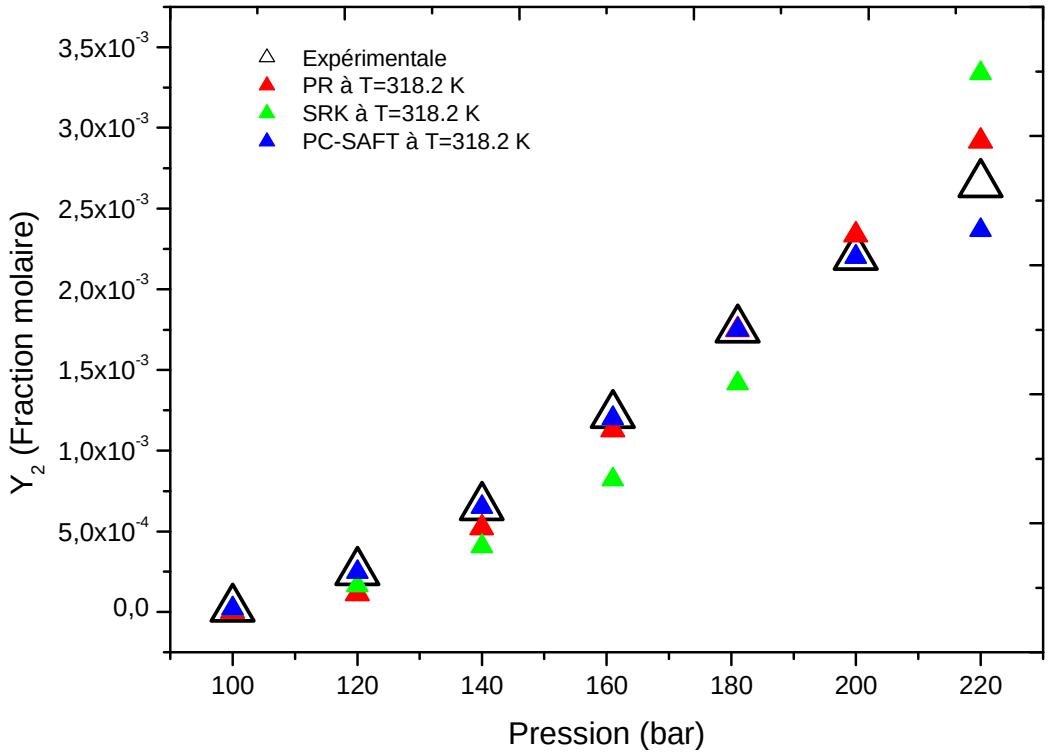


Figure IV.B.27. Variation de la solubilité de phénylbutazone en fonction de la pression à T=318.2 K. {Les objets vides et pleins représentent respectivement la solubilité expérimentale et celle calculée par les équations d'état considérées.

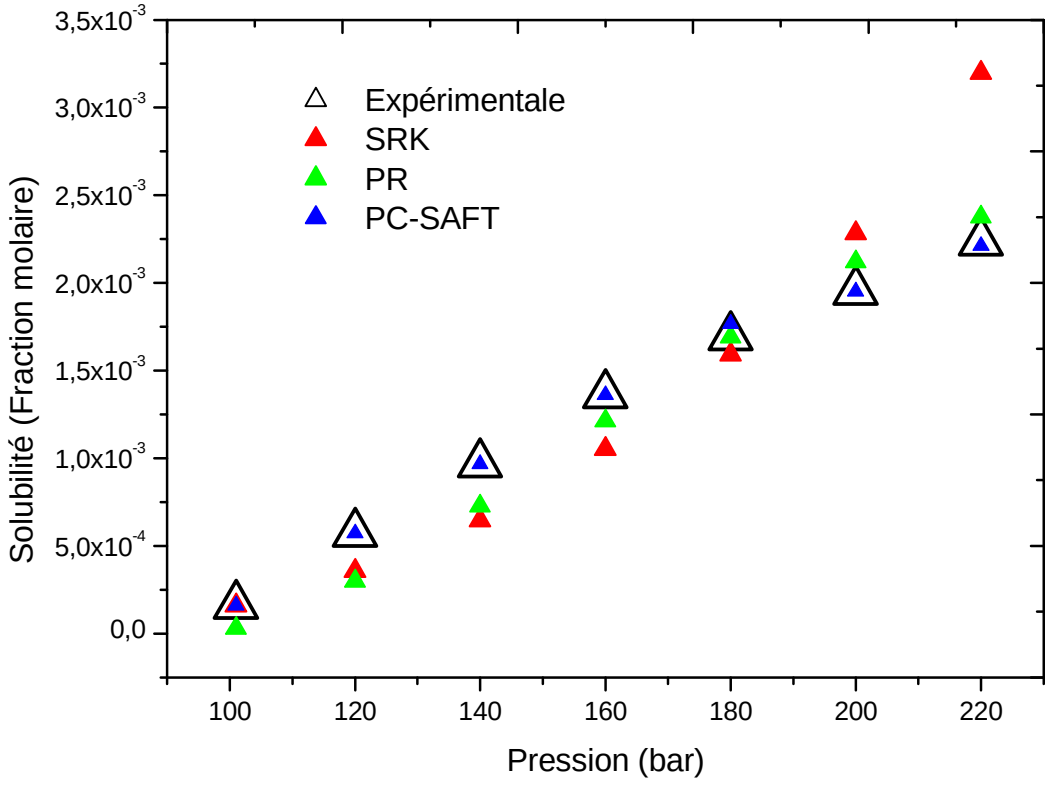


Figure IV.B.28. Variation de la solubilité de phénylbutazone en fonction de la pression à T=328.2 K. {Les objets vides et pleins représentent respectivement la solubilité expérimentale et celle calculée par les équations (PR et SRK) et PC-SAFT}.

Toutes les confrontations graphiques représentées ci-dessus confirment la performance de l'équation d'état basée sur la théorie associative PC-SAFT dans l'estimation de la solubilité des différents composés traités par rapport aux équations d'état cubiques PR et SRK.

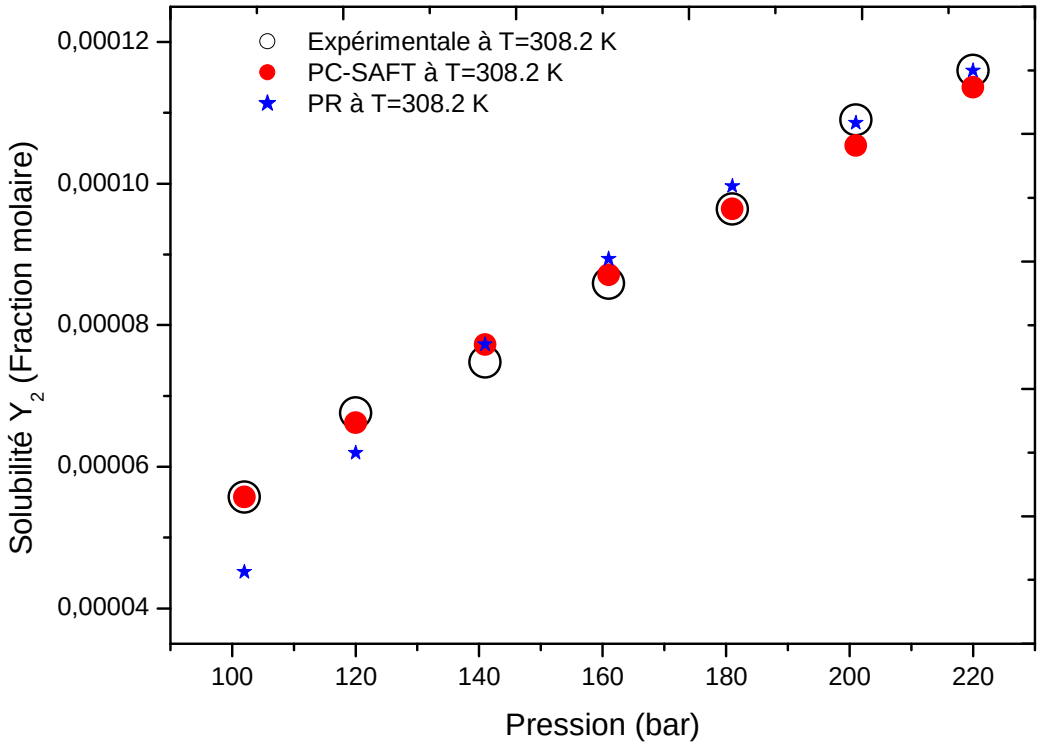


Figure IV.B.29. Variation de la solubilité de salicylamide en fonction de la pression à T=308.2 K. {Les objets pleins et vides représentent respectivement l'expérience et la solubilité prédite par les équations d'état (PC-SAFT et PR)}.

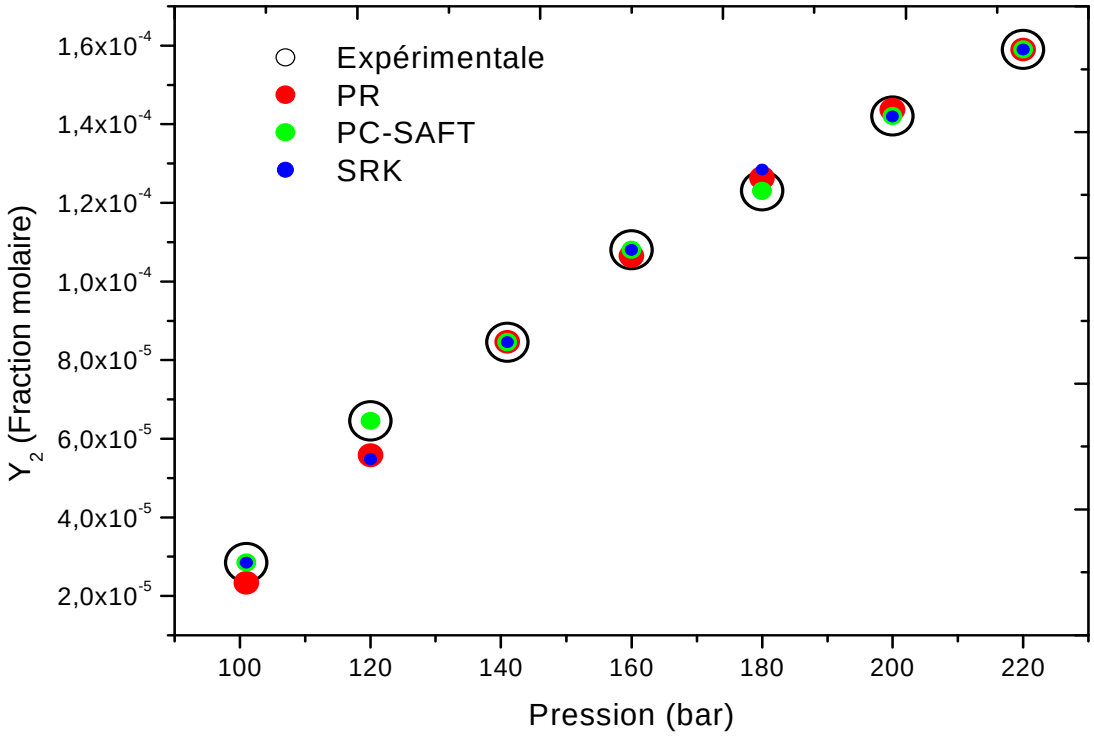


Figure IV.B.30. Variation de la solubilité de nabumétone en fonction de la pression à T=318.2 K. {Les objets pleins et vides représentent respectivement l'expérience et solubilité prédite par les équations d'état (PR et SRK) et PC-SAFT}.

Les Figures IV.B.31 et IV.B.32 représentent les courbes de la solubilité en fraction molaire de nabumetone et phénylbutazone dans le CO_2 supercritique respectivement en fonction de la pression. Cela renferme une comparaison entre la solubilité expérimentale et celle calculée par les équations PC-SAFT, PR et SRK.

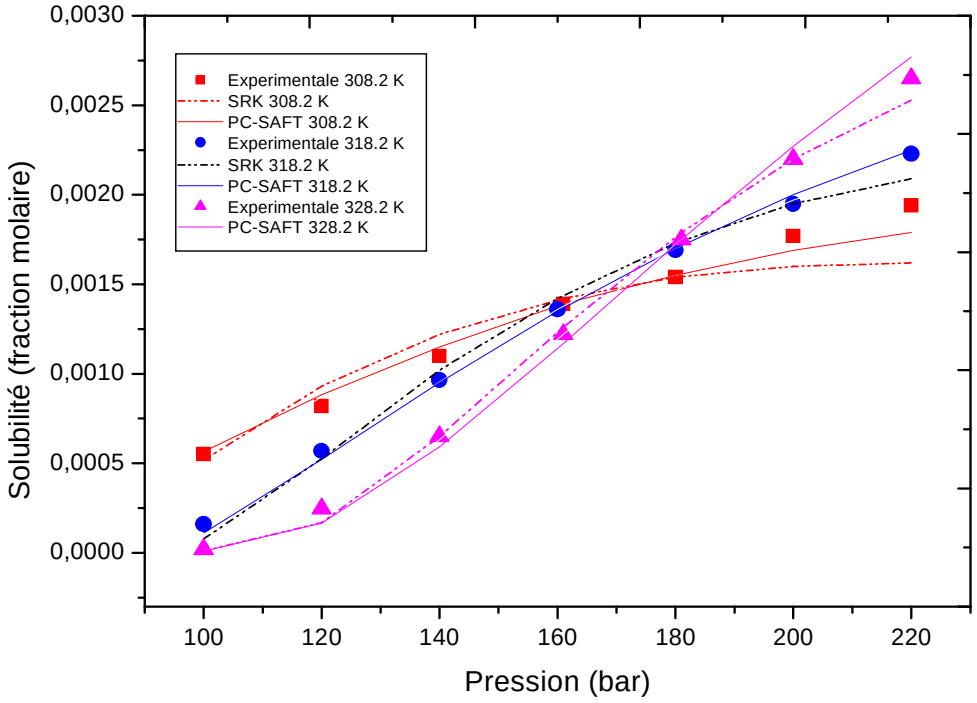


Figure IV.B.31: Variation de la solubilité expérimentale dans le CO_2-SC de nabumetone et celle calculée par PC-SAFT et SRK-VDW2.

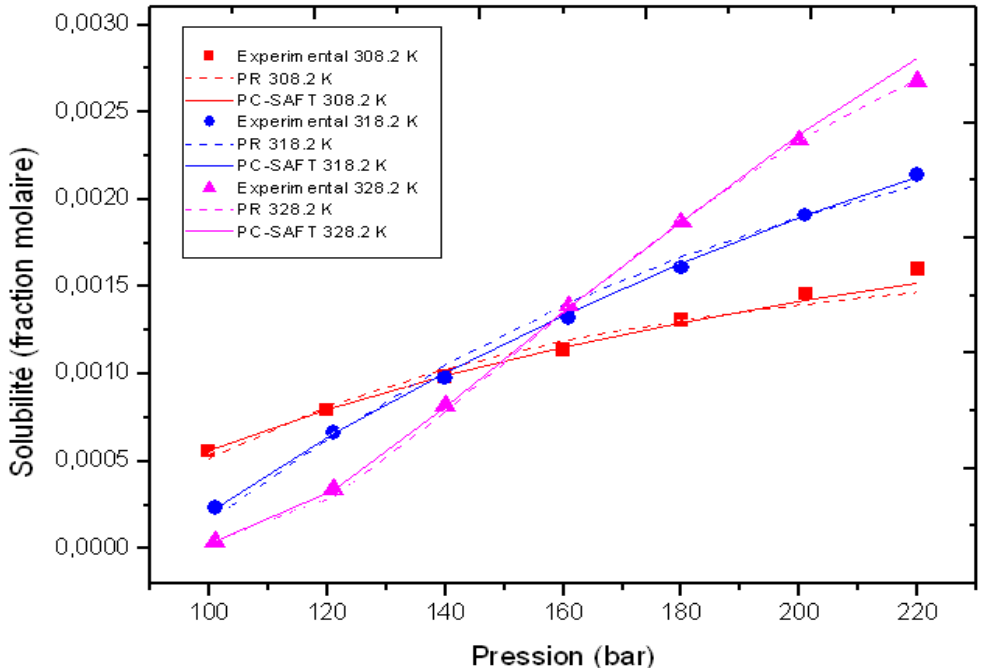


Figure IV.B.32: Variation de la solubilité expérimentale de phénylbutazone dans CO_2-SC et celle calculée par PC-SAFT et PR-VDW2.

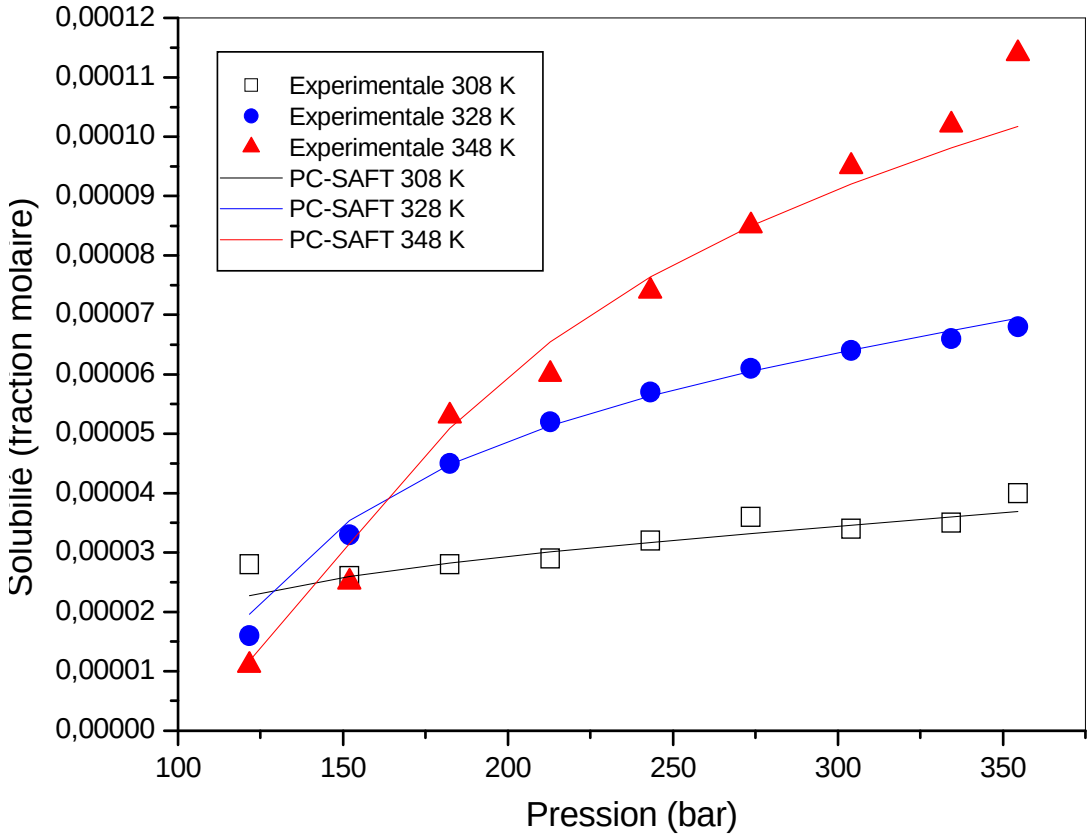


Figure IV.B.33: Variation de la solubilité de lovastatine dans le CO_2-SC et celle calculée par l'équation PC-SAFT en fonction de la pression.

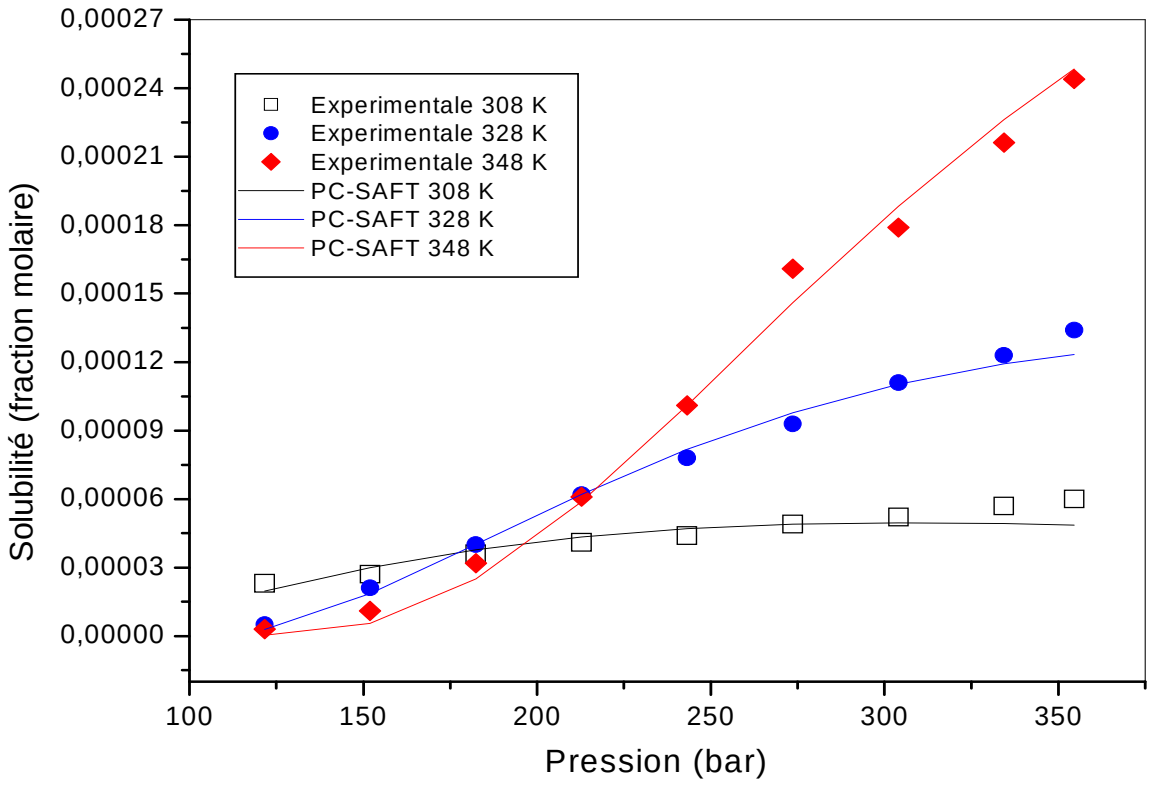


Figure IV.B.34: Variation de la solubilité de rosuvastatine dans CO_2-SC et celle calculée par l'équation PC-SAFT en fonction de la pression.

Pour les résultats de corrélation de lovastatine et rosuvastatine, il est clair de la représentation graphique considérée dans les deux figures IV.B.33 et IV.B.34 qu'à l'exception de l'isotherme T=348 K où la solubilité de lovastatine prédite par l'équation PC-SAFT montre une déviation au-delà de pression 300 bars, la solubilité prédite (représentée par des lignes) suit l'allure générale des données expérimentales (représentées par des objets pleins), ce qui suggère une bonne capacité prédictive de cette équation à différentes températures et pressions considérées pour l'étude de ces composés.

IV.B.5. Conclusion

Dans ce chapitre, la méthodologie de calcul de la solubilité de huit composés solides dans le dioxyde de carbone supercritique a été détaillée en utilisant deux équations d'état cubiques PR et SRK avec les règles de mélange VDW1 et VDW2, et l'équation d'état basée sur la théorie associative PC-SAFT avec la règle de mélange conventionnelle berloth-lorentz.

La comparaison en termes d'erreur relative absolue moyenne (AARD) montre que l'équation PC-SAFT peut être utilisée pour l'estimation de la solubilité de trois solides anti-inflammatoires et cinq statines avec beaucoup d'avantage par rapport aux équations d'état cubiques PR et SRK.

La précision des valeurs des propriétés des corps purs est primordiale pour le succès de la corrélation des équilibres solide-fluide supercritique en utilisant les modèles d'équations d'état notamment la pression de sublimation. L'un des facteurs qui peut influencer la corrélation est la complexité structurelle des molécules solides (présence des groupements polyfonctionnels, racines poly aromatiques et cycliques) qui peut être l'origine de déviations importantes dans l'estimation des propriétés mentionnées auparavant et ainsi sur la solubilité calculée.

La méthode de tihic utilisée pour l'estimation de paramètres de nabumétone pour l'équation PC-SAFT a donné des bons résultats de corrélation de la solubilité en termes de l'erreur relative moyenne (AARD). Pour salicylamide et phénylbutazone, le modèle linéaire de Tihic développé pour la famille des poly aromatiques a été utilisé avec succès pour l'estimation des paramètres de l'équation PC-SAFT. Malgré la complexité de structure des composés traités, la non disponibilité de leurs paramètres et la limitation des techniques de contribution de groupes disponibles, cette approche basée sur la théorie associative peut estimer la solubilité expérimentale avec plus de précision par rapport aux modèles semi empiriques et aux équations d'état cubiques.

V.1. Introduction

La révolution de l'informatique a donné naissance à de nouvelles méthodes numériques du calcul basées sur l'intelligence artificiel. Un des ces méthodes est les RNA qui ont considéré comme un atout de modélisation très important où leur efficacité et fiabilité en termes de précision ont été démontrées par plusieurs travaux déjà mentionnés dans le chapitre I.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'application de la stratégie décrite dans le troisième chapitre pour la modélisation des équilibres solides-CO_2 supercritique à pressions élevées en utilisant une méthode combinée basée sur les réseaux de neurone artificiel et l'algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO) avec un seul modèle neuronal conçu d'un système constitué de **cinq** dérivés de nitrophénole (m-nitrophénole, p-nitrophénole, 2,4 dinitrophénole, 2,5 dinitrophénole et picric acid); **trois** composés à intérêt pharmaceutique (propranolole, phenazopyridine et methimazole) et **deux** diamines aromatiques (naphtalene et 4.4' diaminodiphenylmethane (DADPM)), **trois** composés phénoliques (Protocatechuic acid, methyl gallate et protocatechualdehyde). **Deux** biocides (climbazole et triclocarbane) et **un** agent fongicide IPBC (iodopropynyl butylcarbamate). Le choix de ces systèmes est motivé en premier lieu par la disponibilité des données expérimentales à partir de la littérature.

V.2. Modélisation de système CO_2-solides

Les données de mesures expérimentales des équilibres solide CO_2 supercritique sont rapportées, généralement, dans la littérature par les variables intensives, température, pression et la fraction molaire des solides dans la phase condensée.

Pour pouvoir représenter les binaires par un seul RNA, on a besoin de choisir d'autres variables pour différencier entre les mêmes valeurs des données des variables intensives pour des mélanges différents. Du moment que les propriétés critiques et le facteur acentrique sont des propriétés spécifiques, disponibles et/ou au cas échéant elles peuvent être estimées par les méthodes de contribution de groupe, utilisées pour la modélisation par les EdE cubiques, notre choix s'est porté donc sur la température critique et celle réduite, la pression critique et celle réduite et le facteur acentrique des solutés solides et ses valeurs utilisées dans ce travail sont récapitulées dans le tableau V.1

Tableau V.1. Propriétés des corps purs utilisées dans ce travail

Composés	Tc (K)	Pc (MPa)	ω	Référence
m-nitrophenole	782.98 [a]	5.081 [a]	0.6099 [c]	ce travail
p-nitrophenole	784.06 [a]	5.162 [a]	0.3161 [c]	ce travail
2,4 dinitrophenole	851.78 [a]	4.560 [a]	0.6060 [c]	ce travail
2,5 dinitrophenole	851.25 [a]	4.573 [a]	0.6121 [c]	ce travail
Acide picric	903.63 [a]	4.072 [a]	0.7944 [c]	ce travail
Propranolol	958.50	2.200	1.0640	Housaindokht et al ,2008
Phenazopyridine	1148.40	2.756	0.3500	Housaindokht et al ,2008
Méthimazole	731.30	6.075	0.4420	Housaindokht et al ,2008
Naphtalene	886.30	4.339	0.7141	Khimeche et al, 2007
DADPM	925.64	3.480	0.7614	Khimeche et al, 2007
Protocatechuic	944.20	7.280	1.2293	Murga et al, 2002
Acide Methyl gallate	956.60	6.210	1.2965	Murga et al, 2002
Protocatechualdehyde	841.40	7.100	0.9291	Murga et al, 2002
Climbazole	872.00	2.370	0.8190	Park et al, 2009
Triclocarban	935.80	3.490	0.7600	Park et al, 2009
IPBC	742.38	2.940	0.7060	Shin et Kim, 2008

[a] Estimé par la méthode de Gani (Gani et al, 2002)

[c] Estimé par l'expression de Lee-Kesler (Pfohl, 1998).

V.2.1. Modélisation par réseaux de neurones artificiels

V.2.1.1. Recueil et sélection des données

Les données de mesures expérimentales de la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques sont rapportées, généralement, dans la littérature par les variables intensives : la température, la pression et la solubilité exprimée soit en unité de masse de soluté solide soluble dans un volume de solution en équilibre avec le soluté solide pur soit en fraction molaire du soluté dans la phase supercritique. Il faut noter que les valeurs de la solubilité sont très faibles lorsqu'elles sont exprimées en fractions molaires. Pour les solutés considérés, la source et le domaine des données utilisées pour la modélisation neuronale sont indiqués dans le tableau V.2. 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 solutés solides. Bien que les données expérimentales de ces propriétés de corps purs ne soient pas toujours disponibles, elles peuvent être estimées par les méthodes de contributions de groupes comme ce fut le cas pour les dérivés de nitrophénole tandis que pour les autres composés, ces paramètres sont tirés directement de la littérature.

Tableau V.2 : Source et l'intervalle des données expérimentales utilisées pour l'apprentissage et la validation de RNAO.

Système	T (K)	P (MPa)	y_2	N	Référence
CO_2 - m-nitrophenole	308	12.16-48.64	$3.94.10^{-4}$-$10.9.10^{-4}$	10	(Shamsipur et al,2002)
	318	12.16-48.64	$4.54.10^{-4}$-$17.9.10^{-4}$	10	
	328	12.16-48.64	$2.59.10^{-4}$-$25.9.10^{-4}$	10	
	338	12.16-48.64	$3.29.10^{-4}$-$39.7.10^{-4}$	10	
	348	12.16-48.64	$1.32.10^{-4}$-$44.5.10^{-4}$	09	
CO_2 - p-nitrophenole	308	12.16-48.64	$2.23.10^{-4}$-$6.58.10^{-4}$	10	
	318	12.16-48.64	$2.17.10^{-4}$-$8.99.10^{-4}$	10	
	328	12.16-48.64	$1.63.10^{-4}$-$12.1.10^{-4}$	10	
	338	12.16-48.64	$1.1.10^{-4}$-17.10^{-4}	10	
	348	12.16-48.64	$0.98.10^{-4}$-$19.7.10^{-4}$	09	
CO_2 - 2,4 dinitrophenole	308	12.16-48.64	$12.4.10^{-4}$-$36.5.10^{-4}$	09	
	318	12.16-48.64	$12.9.10^{-4}$-$83.8.10^{-4}$	08	
	328	12.16-48.64	$3.86.10^{-4}$-120.10^{-4}	10	
	338	12.16-48.64	16.10^{-4}-$37.7.10^{-4}$	05	
	348	12.16-48.64	$0.98.10^{-4}$-$19.7.10^{-4}$	09	
CO_2 - 2,5 dinitrophenole	308	12.16-48.64	$19.1.10^{-4}$-$42.3.10^{-4}$	09	
	318	12.16-48.64	$8.94.10^{-4}$-$60.9.10^{-4}$	08	
	328	12.16-48.64	$6.93.10^{-4}$-$61.2.10^{-4}$	09	
	338	12.16-48.64	$5.25.10^{-4}$-$67.5.10^{-4}$	09	
	348	12.16-48.64	$3.16.10^{-4}$-$94.4.10^{-4}$	10	
CO_2 – acide picric	308	12.16-48.64	$2.62.10^{-4}$-$12.3.10^{-4}$	10	
	318	12.16-48.64	$2.82.10^{-4}$-$15.3.10^{-4}$	10	
	328	12.16-48.64	$1.3.10^{-4}$-$18.2.10^{-4}$	10	
	338	12.16-48.64	$2.27.10^{-4}$-$22.4.10^{-4}$	10	
	348	12.16-48.64	$0.22.10^{-4}$-$26.5.10^{-4}$	10	
CO_2 -Propranolole	308	12.2-35.5	$3.67.10^{-5}$15.16.10^{-5}	09	(Yamini et al, 2003)
	318	12.2-35.5	$5.84.10^{-5}$-$30.42.10^{-5}$	09	
	328	12.2-35.5	$4.27.10^{-5}$-$66.39.10^{-5}$	09	
	338	12.2-35.5	$3.58.10^{-5}$-116.10^{-5}	09	
	348	12.2-35.5	$4.14.10^{-5}$-$239.61.10^{-5}$	09	
CO_2 -Phénazopyridine	308	12.2-35.5	$1.5.10^{-5}$ -5 $.68.10^{-5}$	09	
	318	12.2-35.5	$1.45.10^{-5}$-$8.76.10^{-5}$	09	
	328	12.2-35.5	$1.12.10^{-5}$-$10.82.10^{-5}$	09	
	338	12.2-35.5	$0.44.10^{-5}$-$16.84.10^{-5}$	09	
	348	12.2-35.5	$0.71.10^{-5}$-$20.21.10^{-5}$	09	
CO_2 - Methimazole	308	12.2-35.5	$2.23.10^{-5}$ -5 $.99.10^{-5}$	09	
	318	12.2-35.5	$2.13.10^{-5}$-$8.25.10^{-5}$	09	
	328	12.2-35.5	$1.89.10^{-5}$-$11.84.10^{-5}$	09	
	338	12.2-35.5	$1.51.10^{-5}$-$14.89.10^{-5}$	09	
	348	12.2-35.5	$0.54.10^{-5}$-$18.99.10^{-5}$	09	
CO_2 -Naphtalene	308.15	12.5-19.69	$13.57.10^{-3}$ -$17.78.10^{-3}$	04	(Khimeche et al, 2007)
	323.15	10-14.05	$4.83.10^{-3}$ -$22.60.10^{-3}$	02	
	328.15	12.01-15.85	$12.64.10^{-3}$ -$34.53.10^{-3}$	03	
	333.15	10	$2.54.10^{-3}$	01	
CO_2 -DADPM	313.15	11-20	$3.98.10^{-5}$ -$12.78.10^{-5}$	09	
	323.15	11-20	$2.05.10^{-5}$-$14.65.10^{-5}$	09	
	333.15	11-20	$0.94.10^{-5}$-$16.07.10^{-5}$	09	
CO_2 -Protocatechuic acid	313	10-50	$0.438.10^{-7}$ -$5.319.10^{-7}$	08	(Murga et al, 2002)
	323	10-50	$0.247.10^{-7}$ -$12.90.10^{-7}$	08	
	333	10-50	$0.023.10^{-7}$ -$25.94.10^{-7}$	08	
CO_2 -Protocatechualdehyde	313	10-50	$4.277.10^{-7}$ -$105.78.10^{-7}$	08	
	323	10-50	$2.868.10^{-7}$ -$185.44.10^{-7}$	08	
	333	10-50	$1.306.10^{-7}$ -$457.86.10^{-7}$	08	
CO_2 -Methyl gallate	313	10-50	$1.2.10^{-7}$ -$22.13.10^{-7}$	09	
	323	10-50	$0.263.10^{-7}$ -$30.495.10^{-7}$	09	
	333	10-50	$0.191.10^{-7}$ -$42.397.10^{-7}$	09	
CO_2 -Climbazole	313.2	10.55-39.89	$6.2.10^{-4}$-$48.8.10^{-4}$	08	(Park et al, 2009)
	323.2	12.84-36.56	$6.2.10^{-4}$-$48.8.10^{-4}$	08	
	333.2	14.61-35.72	$6.2.10^{-4}$-$48.8.10^{-4}$	08	
CO_2 -Triclocarban	313.2	10.93-38.96	$0.9.10^{-4}$-$8.7.10^{-4}$	08	
	323.2	12.05-33.34	$0.9.10^{-4}$-$8.7.10^{-4}$	08	
	333.2	13.75-30.58	$0.9.10^{-4}$-$8.7.10^{-4}$	08	
CO_2 -IPBC	313.15	8.76-34.15	12.10^{-4}-47.10^{-4}	09	(Shin et Kim, 2008)
	323.15	10.81-26.85	12.10^{-4}-47.10^{-4}	09	
	333.15	12.03-21.58	12.10^{-4}-47.10^{-4}	09	

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

La figure V.1 illustre le pourcentage de partage de la phase d'apprentissage, test et validation.

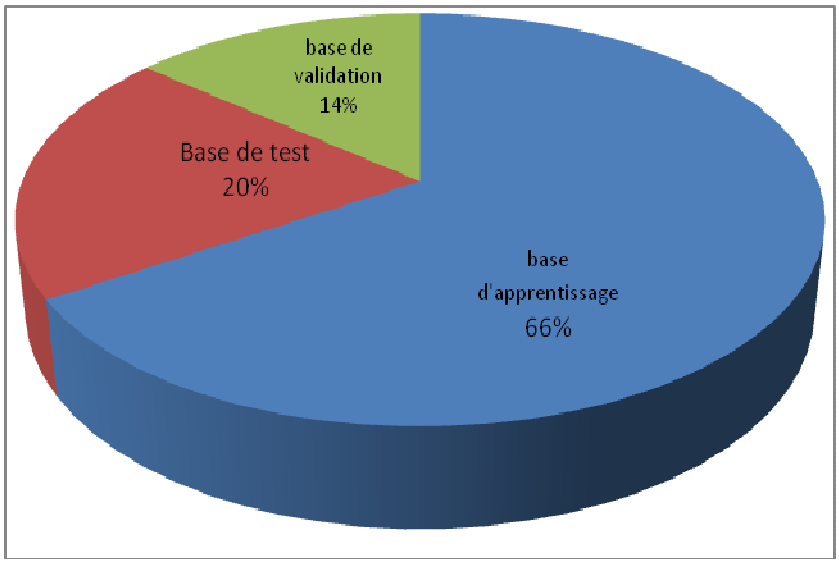


Figure V.1. Pourcentage de partage de la base de données

La figure V.2 résume le choix d'entrées et de sortie pour le réseau de neurones multicouches optimal.

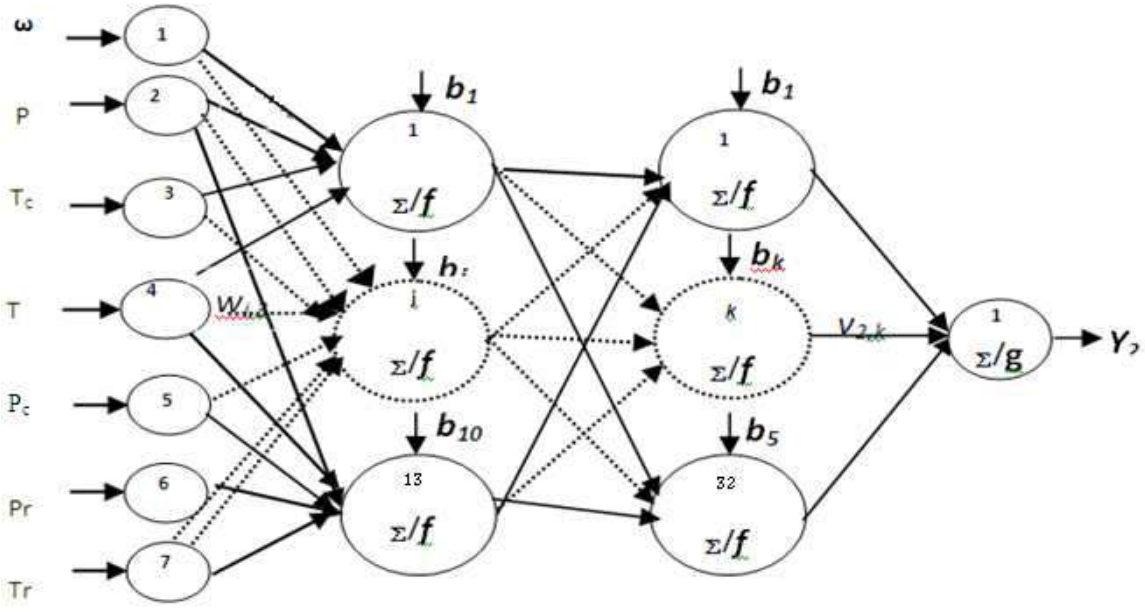


Figure V.2: Perceptron multicouche pour la modélisation des solutés solides dans le fluide supercritique

V.3. Normalisation

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

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

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

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

	T_c (K)	P_c (MPa)	T_r	P_r	T (K)	P (MPa)	w	y_2
μ	1148,4	72,8	0,475	29,36	348	500	1,473	$0.02.10^{-7}$
σ	731,3	12,08	0,268	1,37	308	87,6	0,316	$3.45.10^{-2}$

V.4. Choix des paramètres du réseau et apprentissage

La figure V.2 montre les variables d'entrée et de sortie du perceptron multicouche sélectionnées pour la modélisation neuronale de la solubilité de soluté solides dans le CO_2-SC. La base des données du tableau V.2, constituée de 529 points expérimentaux, est divisée en trois ensembles bien distribués sur l'espace de données, le premier de 349 points pour l'apprentissage et le deuxième de 106 points pour le test et 74 pour la validation. Après l'exécution du programme d'optimisation du RNAO, on a obtenu le réseau ayant la topologie résumée dans le tableau V.4.

Tableau V.4: Structure du RNAO optimisé pour le système CO_2 (1)-solides (2)

Type de réseau	'Feedforwared backpropagation': *newff*	
Couches	Nombre de neurones	Fonction d'activation
Couche d'entrée	7	---
1ère couche cachée	13	Logarithmic Sigmoid: *logsig*
2ème couche cachée	32	Logarithmic Sigmoid: *logsig*
Couche de sortie	1	Linéaire: purelin
Algorithme d'apprentissage	Optimisation par essaim particulaires : *trainpso*	

Le RNAO est obtenu quand l'*REQM* est minimale et le R^2 est maximale. La matrice des poids synaptiques et les vecteurs des biais des couches cachées et de la couche de sortie, sont regroupés dans les tableaux V.5, V.6 et V.7

Tableau V. 5 : Matrices des poids synaptiques du RNAO entre la couche d'entrée-1ère couche cachée

connections entre entrée-1ère couche cachée							
Poids							Biais
w_{j1}^1	w_{j2}^1	w_{j3}^1	w_{j4}^1	w_{j5}^1	w_{j6}^1	w_{j7}^1	b_{hj}
-2,7319	-3,0596	1,6658	-2,0673	-0,52278	-0,30975	0,39085	2,3589
2,6184	-3,0418	3,0727	-0,12086	-0,75967	1,0753	-0,38832	-2,0894
-1,7854	1,9954	-0,033945	-0,32083	0,58466	0,71866	3,3629	3,2058
-3,1967	2,5541	3,8305	0,10101	-0,58831	0,038586	0,58335	-0,44712
2,6187	0,047111	-4,554	-0,82379	0,85965	-0,093328	0,43176	-1,7666
-1,1964	-2,348	0,68942	0,59692	-0,77918	0,23916	0,23337	0,41489
2,703	-0,000214	0,90469	-0,93313	0,3412	0,035906	0,26179	0,066788
-0,25525	1,8087	-3,0466	0,40461	1,867	-1,3565	0,19564	0,96629
0,11836	-2,4717	-2,1684	-0,86657	-0,10516	0,85854	0,48133	1,3523
-2,2527	-8,677	3,6058	-0,51927	0,20783	0,43228	-0,019149	-2,2599
-1,7087	0,8674	-3,7907	1,721	0,84387	-3,0914	-1,9479	-2,2619
-1,1302	-0,41395	0,73326	0,7192	-0,49791	0,71902	-0,20608	0,20912
-0,18321	1,9394	1,9692	-2,242	1,3166	0,83196	-0,14325	-3,0816

Tableau V. 6 : Matrices des poids synaptiques du RNAO entre 1ère couche cachée -2ème couche cachée

Connections entre la 1ère couche cachée -2ème couche cachée							
Poids							
w_{1j}^{h}	w_{2j}^{h}	w_{3j}^{h}	w_{4j}^{h}	w_{5j}^{h}	w_{6j}^{h}	w_{7j}^{h}	w_{8j}^{h}
-0,0575	-0,5369	-0,2072	-0,9983	2,0011	-0,16289	-2,488	-2,4598
0,62483	1,1293	-1,5067	1,0739	-3,6992	1,9572	0,5179	0,0140
-1,5812	2,6616	0,89607	1,0972	-3,1978	-1,9958	2,522	-2,0784
0,77672	-1,5077	1,946	-0,1509	2,7732	-3,4161	1,9456	-2,9815
-0,5781	-0,6415	-0,1105	-0,3140	0,81741	-0,47342	3,1515	-3,5097
0,41132	2,7605	-1,7178	-2,1618	-0,67712	-2,0189	-1,268	0,2425
0,7309	0,1669	-1,9014	1,3847	-0,23058	0,17737	1,1273	2,4011
-1,759	0,7141	-1,5923	0,382	1,582	0,15761	-1,4953	-0,556
-0,1996	-2,133	0,79775	-3,514	2,0457	-1,7726	-1,2932	-1,39
1,816	-0,6427	-0,44025	-0,2835	1,1533	0,10564	-0,6678	0,0562
-1,488	-0,5139	-0,75795	2,1518	3,6379	2,2991	-0,6215	1,2219
1,3057	1,8466	1,0009	-0,4051	0,1061	-0,84317	2,8809	-1,6792
-0,9904	-1,2942	0,33395	-0,5180	-1,4376	0,17235	3,4052	-1,2759
2,5325	-0,6602	1,1447	1,9074	3,1587	3,3184	5,3445	2,8902
-0,8004	0,20235	-0,72166	1,6935	1,0216	0,15585	2,7551	-1,335
1,3983	-0,9175	0,75406	2,7599	3,8673	1,3877	-1,510	0,1624
0,3017	0,68678	4,4735	0,7269	1,6925	-0,41366	2,3644	0,4637
-1,1088	-0,8131	-2,0852	0,15942	2,876	-0,41019	0,6624	-1,5065
-1,0734	-1,7757	0,64802	-0,0795	-0,4764	-2,5974	0,4452	-0,4138
0,8049	-0,5448	-1,0969	-1,868	0,3158	-1,3592	-0,44	0,4798
-1,845	0,90217	-0,2307	0,9831	-1,9084	-1,0146	1,0686	2,5276
-1,1643	-2,0106	-1,5314	1,0803	2,2937	-3,5528	-2,757	-1,3135
-0,8773	1,4614	-0,12813	-1,8777	-0,19881	-1,3301	-0,154	-0,981
0,205	0,7202	3,1643	2,4426	1,5114	1,299	1,3169	-0,3423
0,1586	3,5817	-1,5446	0,5469	-2,9355	-1,5783	2,7283	0,98365
0,1035	-0,2344	-1,8672	-4,1131	-1,8693	0,44731	-2,983	1,1814
-1,180	2,6884	0,38978	-1,5557	-1,6382	-2,4253	-2,993	-2,848
-1,268	-0,5373	-1,2912	-1,431	-1,3323	0,71249	-2,060	-0,4379
1,0263	0,7407	2,279	-1,2561	1,0937	-1,0006	1,821	-0,92065
-1,044	-2,8544	0,10658	1,1165	-1,7837	-0,80848	0,5384	-0,7985
4,7024	0,1569	-0,95783	0,7664	0,47582	0,065984	2,4712	-0,1164
1,4048	2,1984	-0,78676	-1,490	1,9667	0,29558	-5,1053	0,5546

Tableau V. 7 : Matrices des poids synaptiques et vecteurs des biais du RNAO (suite)

connections 1ère couche cachée-2ème couche cachée						connections 2ème couche cachée -Sortie	
Poids					Biais	Poids	Biais
w_{9j}^{h}	w_{10j}^{h}	w_{11j}^{h}	w_{12j}^{h}	w_{13j}^{h}	b_{ok}	w_{1i}^{k}	b_{ol}
-1,223	1,3241	-1,2376	3,3328	-3,082	-0,0064	-1,3254	
0,9855	-0,9229	-1,9568	-2,4375	-0,8462	-1,5953	2,2347	
0,9751	1,6982	0,1487	-2,3783	-3,9691	-2,8223	1,8144	
0,6276	1,1718	3,4573	1,3381	-1,0024	-2,6984	1,7418	
-1,388	0,2049	0,04214	0,89595	1,2182	3,0097	3,0607	
3,6925	0,5556	-4,0886	0,995	1,1125	-2,3282	1,3067	
-0,7033	-0,499	-3,1761	-2,0085	4,8132	2,3797	-1,44	
2,9416	0,3173	-2,3435	1,0075	0,9585	-1,8778	3,0791	
-0,7767	-0,5968	-0,2807	3,0496	1,2176	0,40553	-2,3525	
0,01796	0,67952	1,8575	2,9608	-2,043	-0,641	-3,175	
-2,0371	0,76076	0,07737	2,7956	0,6583	2,9106	1,8293	
-1,1829	-1,3027	-0,745	-0,422	-0,2982	-2,692	-3,4849	
4,8594	1,6106	-0,9163	-0,2061	-1,631	0,61188	-0,68374	
0,5693	-3,0222	0,62681	3,4851	3,2845	1,9822	1,4982	
0,6193	0,32814	-0,487	1,9177	-0,992	-1,0499	-3,4317	
-0,5535	-0,06214	0,001	-2,9516	-1,0064	1,9654	-1,8205	
2,008	-0,9063	1,9337	-2,5433	-0,402	-1,0543	-1,8247	-1.251
-3,084	-1,4044	-2,846	3,2076	-0,6925	1,3823	1,6972	
-0,2602	1,8364	-0,417	1,102	-1,2012	-1,1392	1,9346	
-0,5198	3,6193	-0,0203	-1,532	1,2345	-0,6640	2,4526	
1,207	1,5962	0,1318	-0,537	0,6684	-1,4812	-2,4177	
0,8264	2,5572	-1,353	0,9690	0,48216	2,0629	-1,9359	
1,5474	-0,1495	1,3195	2,9762	-1,2477	-1,1064	-1,0417	
2,0901	2,8309	0,4589	-1,084	-0,0782	2,0112	-2,2558	
-0,1873	2,2807	-0,6905	-0,781	-1,2427	1,5015	-1,9613	
4,1894	3,0006	0,2287	-4,446	-1,0338	0,31562	-1,9218	
-2,6355	-0,3968	-2,0921	-1,375	-0,3378	0,89569	-1,3649	
0,03405	-1,1379	-0,1273	2,79	1,4028	-2,8857	-2,8189	
-0,4262	-2,1091	-0,554	2,5224	-0,4358	-3,0379	2,8739	
0,0979	-0,0978	-1,4839	-2,264	0,37494	-1,6816	-2,6642	
-1,4752	0,3318	0,9868	0,2659	-3,7047	1,1864	3,493	
2,8189	-0,22	3,2468	1,6363	-0,1333	2,9507	0,9424	

V.5. 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 des composés considérés dans le CO_2 supercritique.

La première comparaison est effectuée en termes d'erreur relative absolue moyenne entre la solubilité estimée par le modèle optimisé RNAO-PSO et celle estimée par un ensemble de modèles semi empiriques (chrastile, kumar-jonse, bartle et mandez-téja) et des équations d'état PR, QLF et Pazuki par rapport à la solubilité expérimentale (tableau V. 8)

Tableau V. 8: Comparaison en termes d'erreur relative moyenne (AARD (%)) entre la solubilité des solutés solides prédite par le RNAO et celle obtenue par des modèles semi empiriques et les équations d'état

SYSTEM	AARD (%)							
	RNAO-PSO	Chrastile	KJ	Bartle	MT	PR	QLF	Pazuki
m-nitrophénole	**1.69**	8.5	9.8	8.9	---	---	---	---
p-nitrophénole	**1.76**	6.5	7.8	10.5	---	---	---	---
2,4 dinitrophénole	**3.76**	8.1	11.2	17.2	---	---	---	---
2,5 dinitrophénole	**4.58**	11.5	13.25	18.3	---	---	---	---
Picric acid	**1.04**	6.5	10.6	8.5	---	---	---	---
Propranolol	**1.9**	---	---	14.25	---	23.06	---	8.25
Phenazopyridine	**1.94**	---	---	13.5	---	18.94	---	3.74
Methimazole	**1.74**	---	---	14.4	2.83	16.6	---	15.47
Naphtalene	**0.26**	1.82	---	---	1.06	3.88	---	---
DADPM	**1.51**	7.76	---	---	1.95	6.03	---	---
Protocatechuic	**1.74**	19.89	---	12.08	---	11.53	---	---
P-catechualdehyde	**1.61**	16.63	---	9.96	---	16.98	---	---
Methyl gallate	**1.26**	11.28	---	7.22	---	21.99	---	---
Climbazole	**1.95**	---	---	---	---	7.67	6.36	---
Triclocarbane	**1.5**	---	---	---	---	19.23	7.77	---
IPBC	**1.58**	---	---	---	---	14.49	3.86	---
Total	**1.86**	9.85	10.53	12.25	1.94	14.58	5.99	9.15

Le tableau ci-dessus montre que le modèle conçu a donné la plus petite erreur de la solubilité par rapport à l'expérimentale pour chaque composé traité en comparaison avec les solubilités calculées par les modèles semi empiriques et les équations d'état tirées de la littérature. Par exemple, pour le m-nitrophénole la meilleure AARD trouvée par les modèles semi empiriques est celle du modèle de chrastile 8.5 %. Tandis que, pour le modèle conçu RNAO-PSO, AARD (%) est quatre

fois plus petite 1.69 %. De même pour le triclocarbane la déviation obtenue par le modèle neuronal est largement inférieure (1.5%) à celle trouvée par les équations d'état PR et QLF qui est égale à 19.23 % et 7.77 % respectivement.

En comparaison globale AARD totale n'a pas dépassé 1.86 % obtenue par le modèle RNAO-PSO ce qui suggère une bonne capacité prédictive de ce dernier par rapport aux modèles classiques.

La représentation graphique entre la sortie désirée et celle estimée par le modèle conçu (RNAO-PSO) est réalisée par la fonction (***postreg. Matleb***), donnant ainsi un coefficient de corrélation proche de 1, (R=0,9999)

Les points expérimentaux exclus de la phase d'apprentissage ont été utilisés pour tester la capacité du RNAO-PSO à la généralisation. La courbe de régression linéaire de la sortie du RNAO avec la cible est visualisée dans la figure V.3. La juxtaposition de la première bissectrice et de la droite du meilleur ajustement linéaire de la sortie avec la cible ainsi que la distribution de points expérimentaux montrent l'excellent accord entre la solubilité calculée par le modèle conçu et la solubilité expérimentale

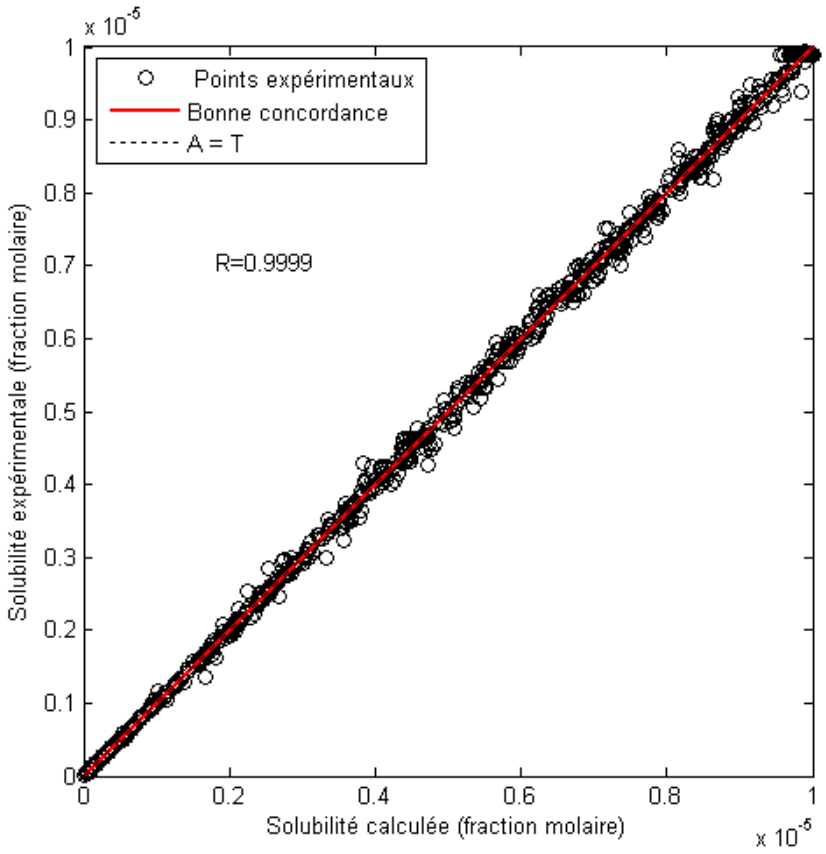


Figure V.3: Régression de valeur de la solubilité calculée par le modèle RNAO-PSO en fonction de celle expérimentale

Les résultats de la comparaison entre le RNAO-PSO et les équations d'état PR et PAZUKI par rapport aux données expérimentales, en termes d'erreur relative absolue moyenne (AARD(%)), sont présentés sur l'histogramme des figures V.4, V.5

et V.6 pour les composés propranolole, méthimazole et phénazopyridine respectivement.

Ces résultats indiquent que les déviations des prédictions obtenues par le modèle optimisé sont nettement plus faibles, ce qui confirme la robustesse du modèle établi.

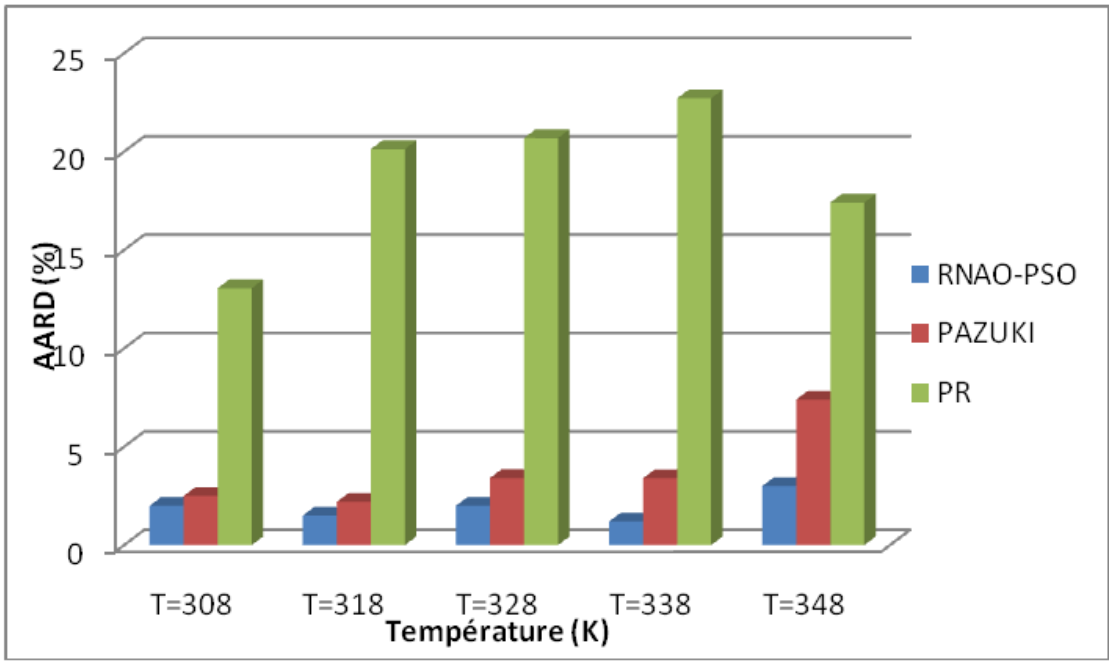


Figure V.4: Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNAO-PSO, les équations d'état PAZUKI et PR par rapport à la solubilité expérimentale (cas de propranolole)

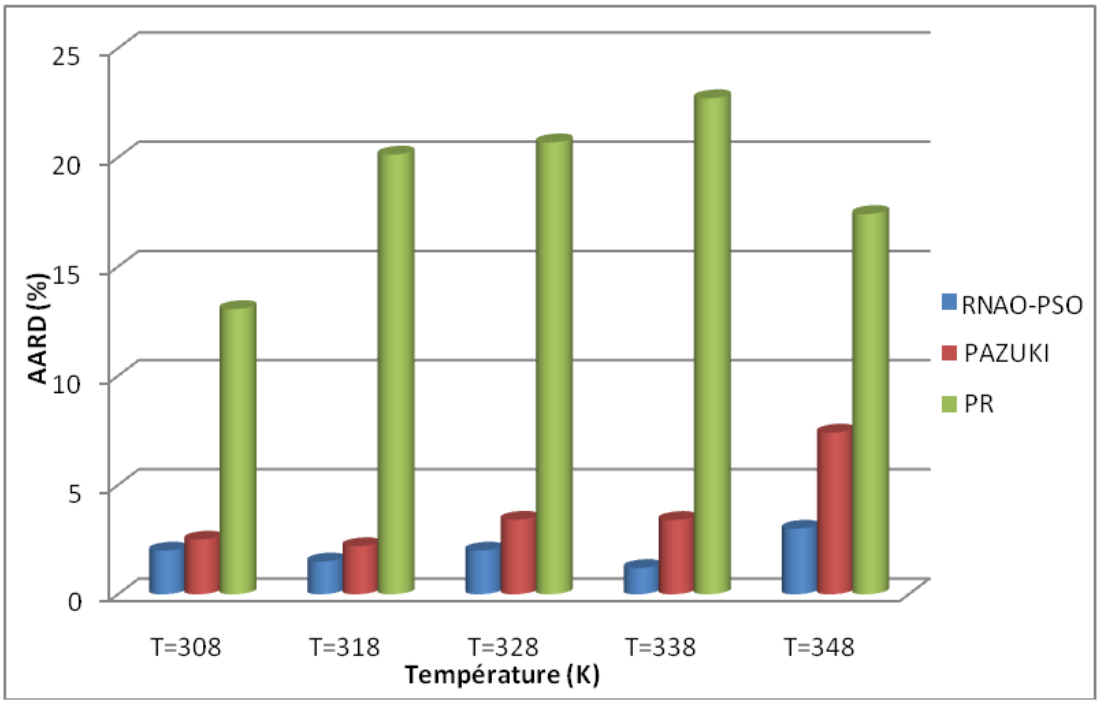


Figure V. 5: Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNAO-PSO, les équations d'état PAZUKI et PR par rapport à la solubilité expérimentale (cas de méthimazole)

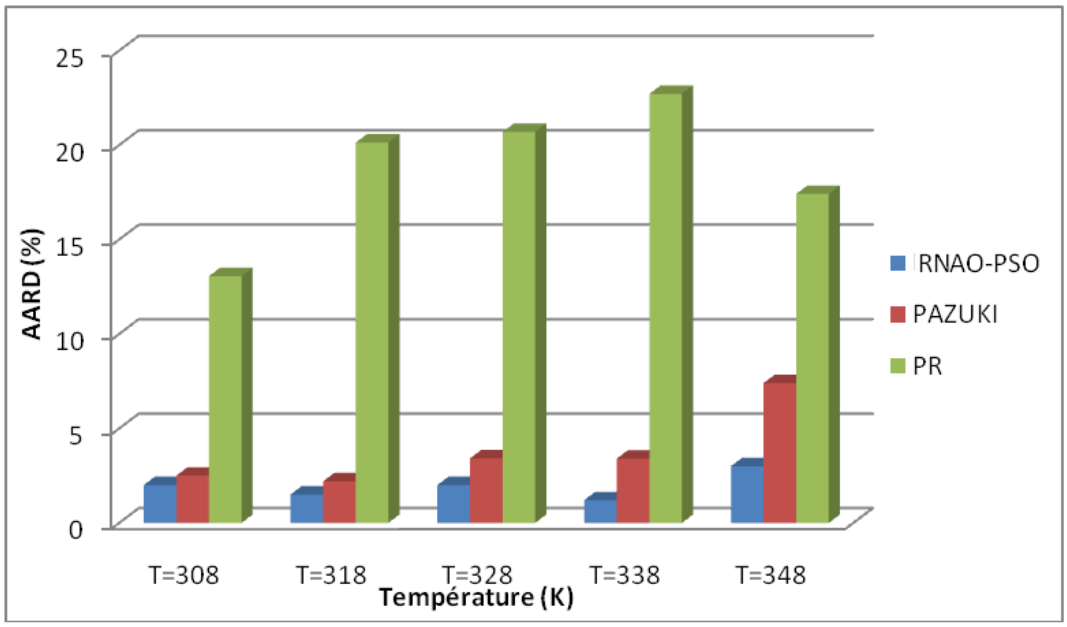


Figure V. 6: Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNAO-PSO, les équations d'état PAZUKI et PR par rapport à la solubilité expérimentale (cas de phénazopyridine)

La comparaison entre la solubilité des deux composés DADMP et IBPC estimée par le modèle RNAO-PSO, les deux équations d'état PAZUKI et QLF et le modèle de chrastile en termes d'erreur relative moyenne est représentée dans les deux figures V.7 et V.8 montre qu'à chaque température le modèle conçu donne la plus petite valeur de l'erreur.

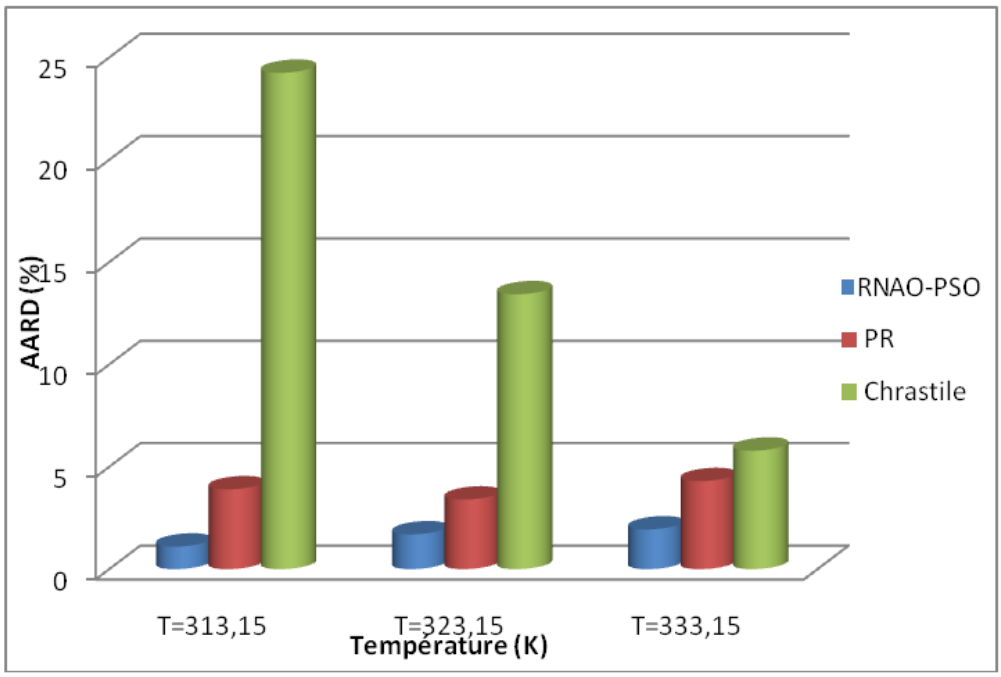


Figure V. 7: Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNAO-PSO, l'équation PR et le modèle chrastile par rapport à la solubilité expérimentale (cas de DADPM)

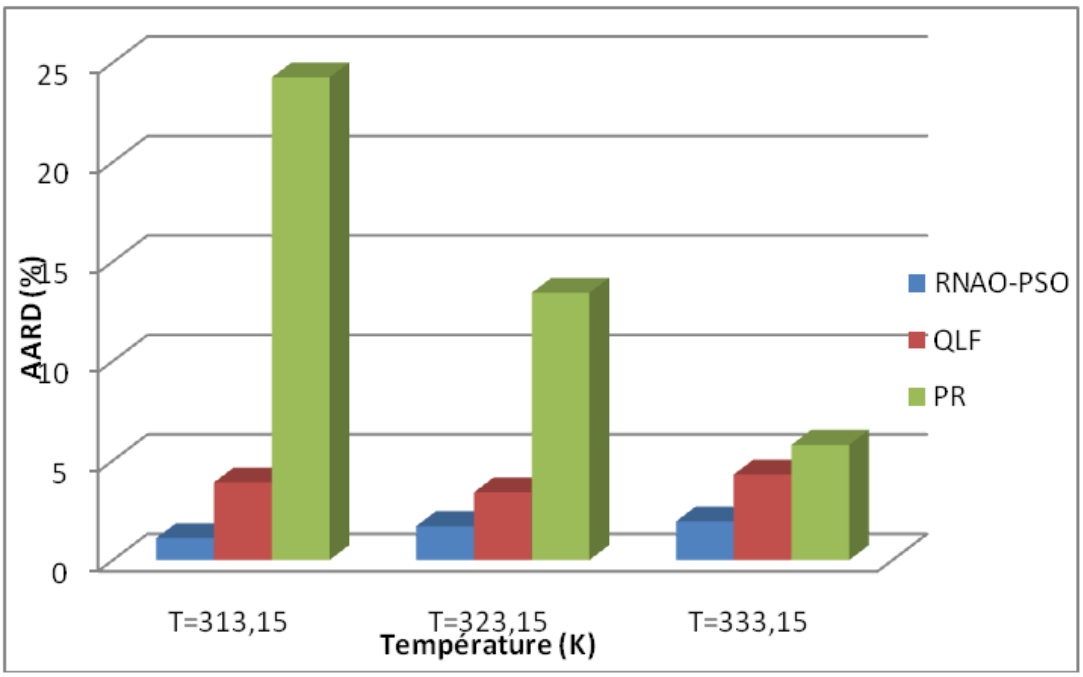


Figure V. 8: Comparaison en termes d'erreur relative (AARD) entre la solubilité estimée par le modèle RNAO-PSO, les équations PR et QLF par rapport à la solubilité expérimentale (cas de IPBC)

Une autre forme de comparaison entre la solubilité des composés traités calculée par le modèle RNAO-PSO et celle expérimentale à différentes températures, est donnée dans les figures V.9 à V.12. De plus, un test d'interpolation a été effectué pour évaluer la capacité du modèle dans l'estimation à des températures hors de l'expérience tel que 323 et 333 K pour le 2,5-dinitrophénole et 318 et 328 K pour le protocatechualdehyde.

Les graphes montrent que les valeurs d'interpolation obtenues suivent l'allure générale des courbes de la solubilité en fonction de la pression ce qui montre que le modèle conçu possède, non seulement des capacités d'estimation en termes de précision et reproduction des données expérimentales mais, des capacités d'interpolation dans des conditions de températures, où il n'y a pas des valeurs expérimentales. Tel test est impossible de le faire avec les modèles semi empiriques et EdE.

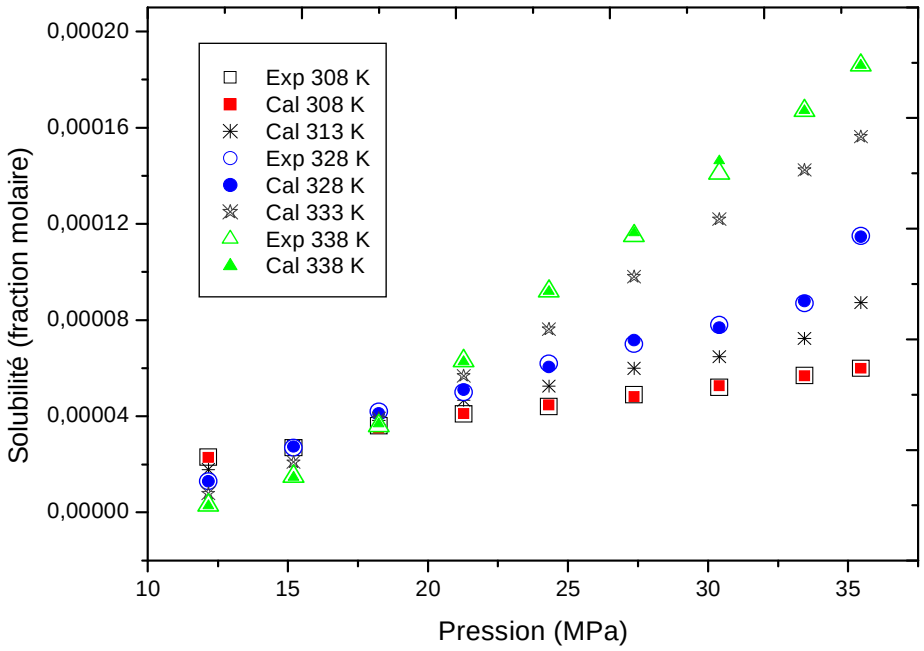


Figure V.9: Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de 2,5-dinitrophénole dans le CO_2-SC à différentes températures

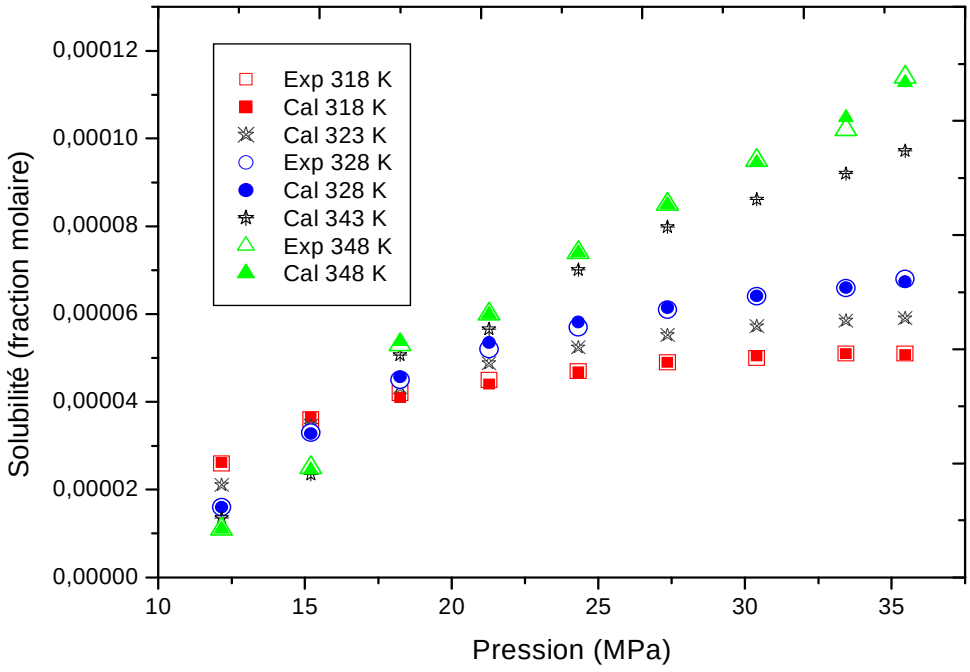


Figure V.10: Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de m-nitrophénole dans le CO_2-SC à différentes températures

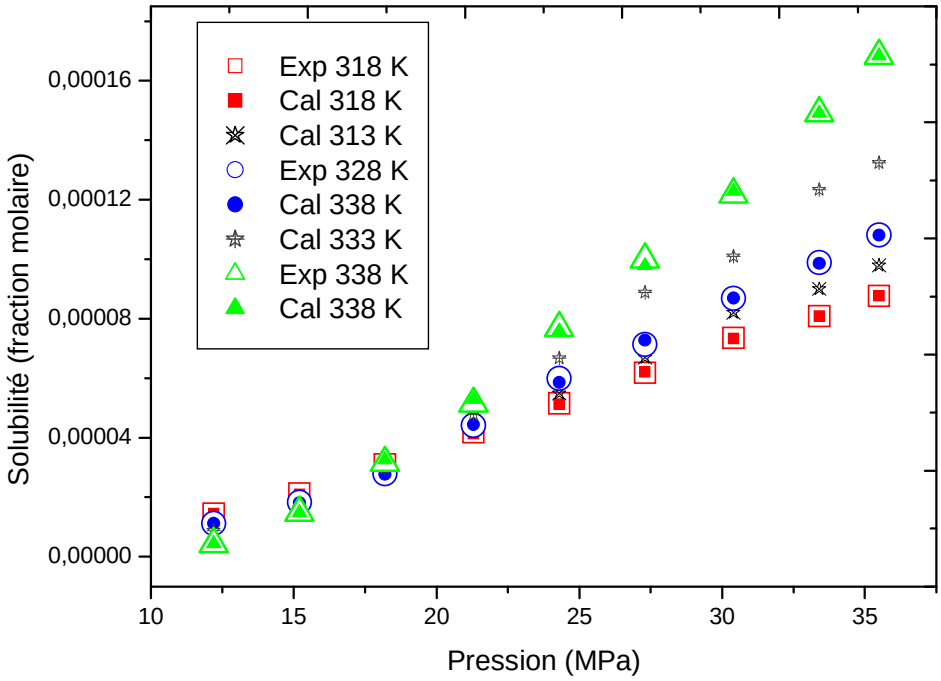


Figure V.11: Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de phénazoperydine dans le CO_2-SC à différentes températures

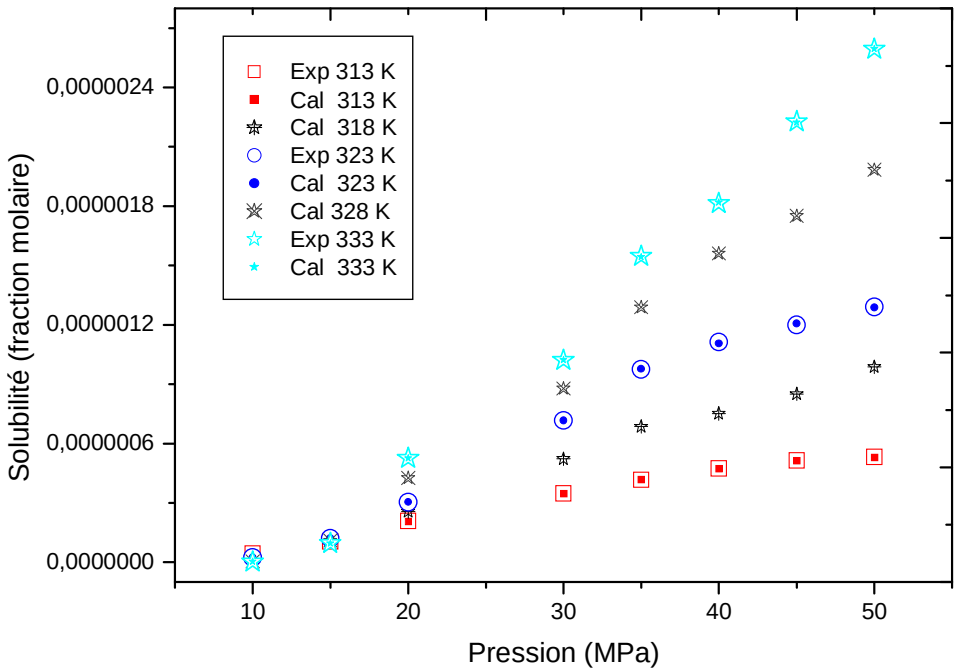


Figure V.12: Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de protocatechualdehyde dans le CO_2-SC à différentes températures

Les figures V.13 - V.17 montrent une comparaison entre les isothermes de solubilités expérimentales et celles calculées par le modèle optimisé respectivement pour Climbazole, Triclocarbane, Methyle gallate, propranolole et méthimazole. On remarque bien la superposition des symboles pleins (solubilités calculées par le modèle de RNAO-PSO) et de symboles vides (solubilité expérimentale) pour pratiquement tous les points. Ce qui montre la robustesse de modèle conçu sous la base de la méthode combinée appliquée qui a reproduit les données expérimentales avec performance.

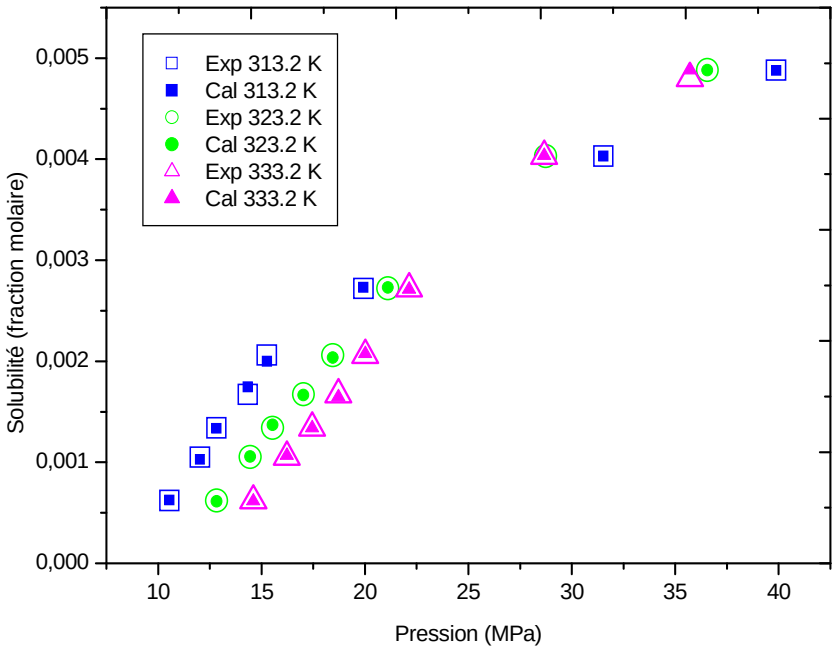


Figure V.13: Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de climbazole dans le CO_2-SC à différentes températures

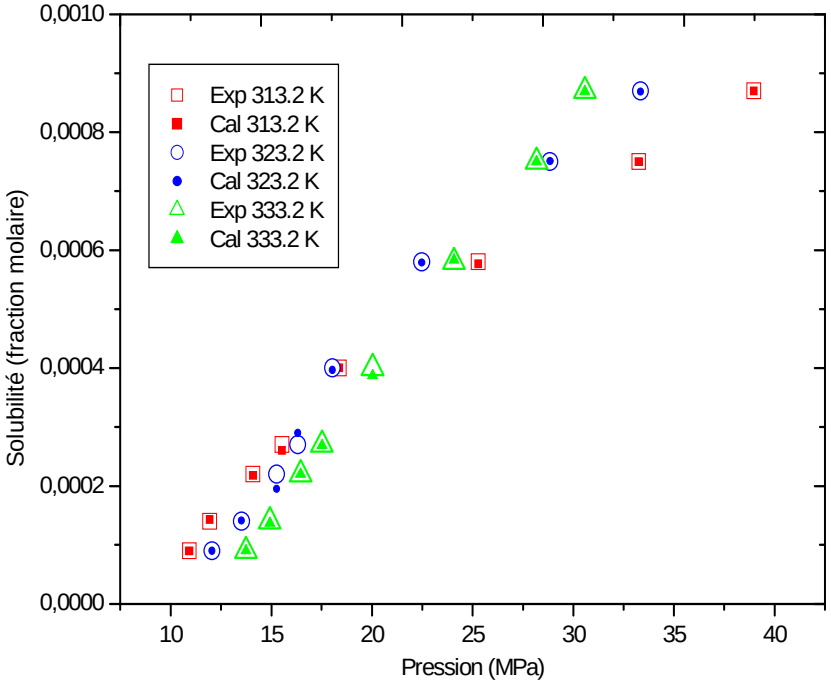


Figure V.14: Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de triclocarbane dans le CO_2-SC à différentes températures

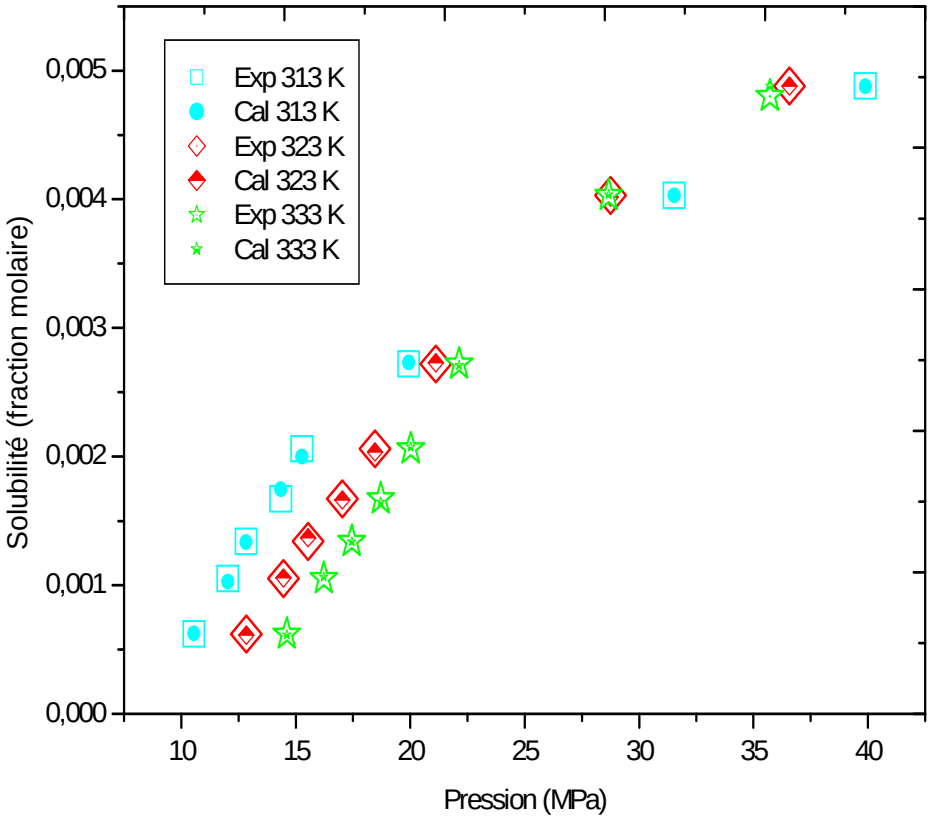


Figure V.15: Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de Methyle gallate dans le CO_2-SC à différentes températures

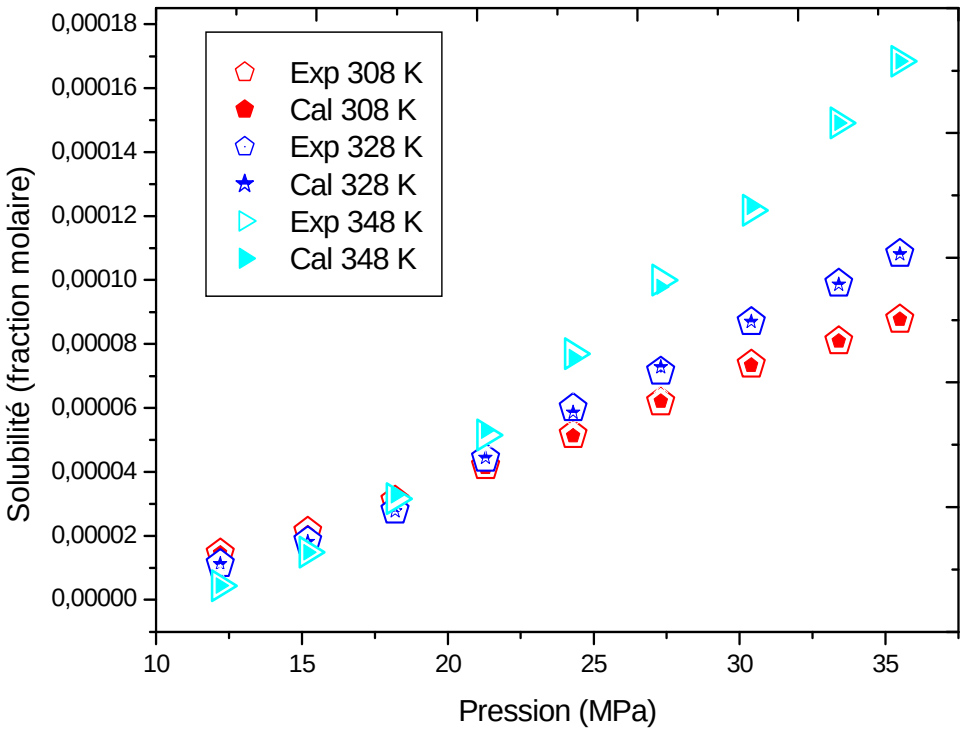


Figure V.16: Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de propranolole dans le CO_2-SC à différentes températures

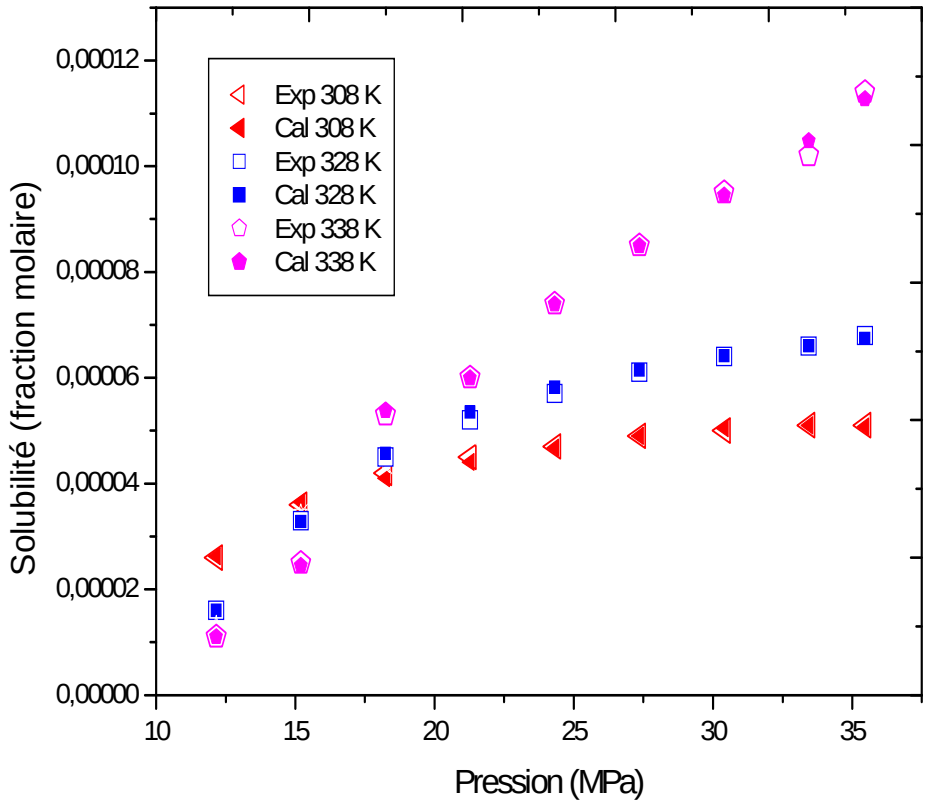


Figure V.17: Variation de la solubilité expérimentale et celle calculée par le RNAO-PSO de méthimazole dans le CO_2-SC à différentes températures

V.6. Analyse de la sensibilité des entrées par rapport à la sortie

Le RNAO-PSO a fourni une matrice de poids de connexion, les poids sont des coefficients relatifs aux neurones artificiels, sont analogues aux forces des synapses entre les axones et les dendrites dans de vrais neurones biologiques. La matrice des poids issue du RNAO peut être utilisée pour analyser la sensibilité des entrées par rapport à la sortie désirée. Garson (Garson, 1991) a proposé une équation basée sur le partitionnement de poids de connexion:

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{m=N_h} \left(\left(\frac{\left| W_{jm}^{ih} \right|}{\sum_{k=1}^{N_i} \left| W_{km}^{ih} \right|} \right) \times \left| W_{mn}^{h0} \right| \right)}{\sum_{k=1}^{k=N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{m=N_h} \left(\frac{\left| W_{km}^{ih} \right|}{\sum_{k=1}^{N_i} \left| W_{km}^{ih} \right|} \right) \times \left| W_{mn}^{h0} \right| \right\}} \qquad \text{(V.2)}$$

Où I_j est la sensibilité relative de la j-ième variable d'entrée sur la variable de sortie; N_i et N_h représentent le nombre de neurones d'entrée et cachés, respectivement; W_s sont des poids de connexion, les exposants *i*, *h* et *o* référent à la couche d'entrée,

cachée et de sortie respectivement, et les indices *k, m* et *n* référent à la couche d'entrée, cachée et de sortie respectivement.

La sensibilité relative des différentes variables calculées par l'équation V.2 est représentée sur la figure V.18. Comme on peut le constater, toutes les variables ont des effets différents sur le coefficient de performance. Par conséquent, il peut être observé que la contribution la plus élevée a été obtenue avec la température d'équilibre (41 %) et la pression d'équilibre (39 %). Les propriétés critiques et réduites ainsi que le facteur acentrique possèdent des effets minimums sur la valeur de la solubilité estimée.

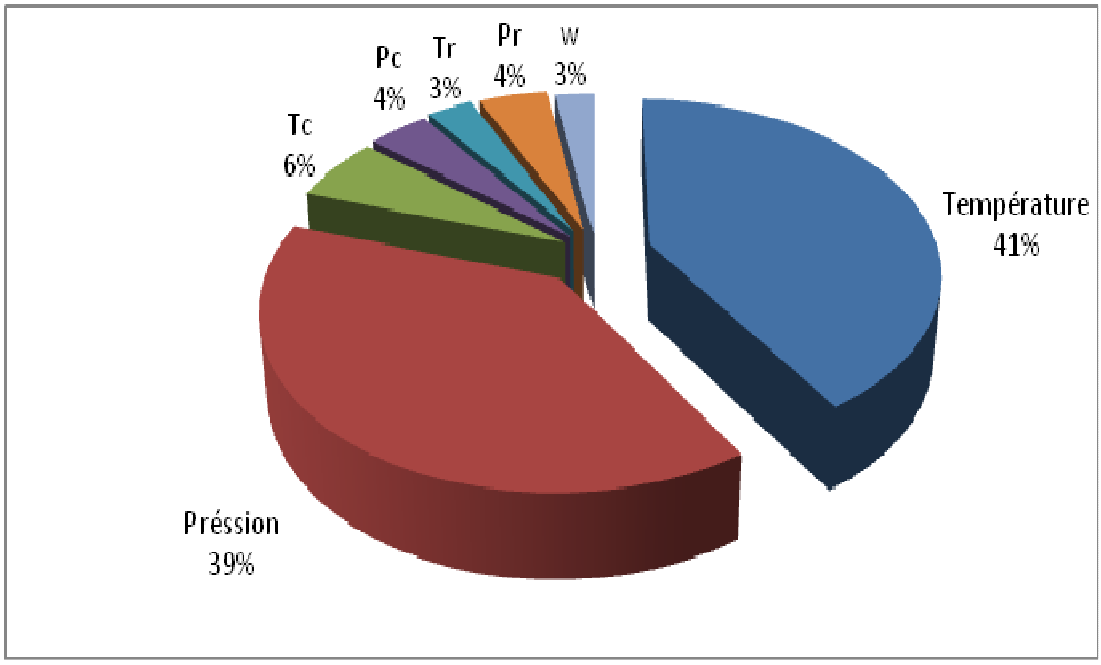


Figure V.18: Importance relative des variables d'entrées sur la prédiction de la solubilité des solutés solides dans le fluide supercritique

V.6.1 Estimation du temps de calcul du RNA direct et inverse

Le temps de programmation du RNA ou le RNAI est la plus langue en comparaison avec celui de l'exécution, et cela reste pour un programmeur trop familier avec les RNA.

Tableau V.9: Récapitulation de temps de programmation et d'exécution pour le RNA direct et inverse

-	**RNAO-PSO**	**RNAI**	**Rapport** ($t_{RNAI}/t_{RNAO\ PSO}$)
Temps de programmation, (t_p)	2 jours	1 jour	0.5
Temps d'optimisation, (t_{op})	45 jours	2 jours	0.066
Temps de calcul de simulation, (t_e)	3 minutes	15 secondes	0.083
Rapport, (t_{op}/t_e)	21600	11520	-

V.7. Conclusion

Dans ce chapitre une méthode combinée basée sur les réseaux de neurones artificiels et algorithme d'optimisation par essaim particulaire a été utilisée pour l'estimation de la solubilité des solutés solides dans le CO_2 à l'état supercritique. La méthode d'évaluation de la performance du RNAO-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 RNAO-PSO optimisé, et sous forme de calcul d'erreur ou de déviation des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales. La comparaison de ces erreurs avec celles obtenues par les autres méthodes de modélisation de la solubilité des solutés solides dans une phase supercritique, notamment, les équations d'état et les modèles de calcul basés sur la densité du solvant trouvées dans la littérature.

Pour tous les systèmes étudiés la qualité de corrélation des données de solubilités expérimentales de modèle conçu (RNAO-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 solubilités de plusieurs solutés solides dans le dioxyde de carbone supercritique dans un seul modèle s'avère plus efficace en termes de généralisation et précision où l'erreur relative moyenne absolue globale obtenue pour l'ensemble des composés traités dans cette deuxième contribution (AARD) n'excède pas le 1.86 %.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La connaissance des équilibres de phases à pressions élevées est un élément essentiel pour la conception, la simulation, l'optimisation et le contrôle de plusieurs procédés appartenant à de nouvelles technologies, telles que la technologie des fluides supercritiques et la technique de récupération assistée du pétrole et du gaz qui visent à remplacer des procédés classiques par des procédés "propres" pour un développement durable et sans risque lié à l'environnement.

La modélisation pour la prédiction et où la corrélation des équilibres de phases à pressions élevées continue d'être un sujet d'actualité scientifique aussi bien du point de vue académique qu'économique et pratique. Les méthodes classiques de modélisation les plus utilisées sont les équations d'état pour les équilibres de phases à hautes pressions d'une manière générale et les modèles semi empiriques basés sur la densité du solvant pour la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques.

Cette thèse a traité la modélisation des équilibres de phases à hautes pressions plus précisément la solubilité des solutés solides -qui n'ont pas subi une modélisation ni par les EdE ni par les méthodes combinées- dans les fluides supercritiques où, on a utilisé d'une part les équations d'état cubiques SRK et PR avec les deux règle de mélange van der waals avec un paramètre ajustable (VDW-1) van der waals avec deux paramètres ajustables (VDW-2) ainsi que et pour la première fois l'équation d'état basée sur la théorie associative PC-SAFT en adoptant un processus d'optimisation basé sur l'algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO) et dans d'autre part l'application d'une méthode combinée des "RNA" et l'algorithme d'apprentissage "PSO" pour estimer la solubilité d'un ensemble des composés à intérêt pharmaceutique par un seul modèle neuronal.

Pour la première contribution les résultats trouvés montrent que l'équation d'état PC-SAFT peut être utilisée pour l'estimation de la solubilité des solutés solides dans le fluide supercritique avec un avantage en termes de précision par rapport aux modèles d'estimation classique (les équations d'état cubiques et les modèles semi empiriques) malgré les problèmes concernant la non disponibilité des paramètres des corps purs et ce pour l'ensemble des composés des deux systèmes traités où ;

Le **système (I)** regroupe trois substances anti-inflammatoires (Nabumétone, la Phénylbutazone et Salicylamide) en équilibre avec le CO_2 supercritique :

- Pour le Nabumétone ; la comparaison des résultats obtenus par les équations d'état avec les données expérimentales issues de la littérature en termes d'erreur relative absolue moyenne a montré que les équations d'état cubiques PR et SRK ont validé l'expérience avec des erreurs allant de 3.4 % à 7.7 % tandis que pour l'équation basée sur la théorie associative (PC-SAFT), l'erreur globale n'a pas dépassé le 1.9 %.

- Pour la phénylbutazone ; les erreurs obtenues par les équations PR et SRK sont comprises entre (6.2 - 15%) et pour l'équation PC-SAFT les déviations sont entre (3.9 %-16%) ;

- Ce qui concerne, salicylamide, des déviations importantes sont enregistrées lors de l'application des équations d'état cubiques où les erreurs obtenues à chaque isotherme sont pour l'équation d'état PR (21.2 %, 28.6% et 32.3%), pour SRK (20.7 %, 27.9 % et 32.1 %) et pour PC-SAFT (8.8%, 14.9 % et 22 %).

Pour le **système (II)** qui ressemble cinq statines :

- Pour l'Atrovastatine : la comparaison des résultats obtenus par les équations d'état avec les données expérimentales a montré que toutes les équations d'état cubique (PR et SRK) ont donné des déviations importantes avec des erreurs allant de 22.5%-51.4%. Pour l'équation PC-SAFT les déviations sont comprises entre 9.4% et 28%.

- Pour Lovastatine : des déviations importantes ont été enregistrées pour les équations d'état (PR et SRK) où elles varient entre (64.6%-75.6%), tandis que l'équation PC-SAFT a pu reproduire les données expérimentales avec plus de performance où les erreurs sont comprises entre (4.1%-7.4%)

- Les mêmes remarques, peuvent être constatées pour les autres statines. A savoir, le Fluvastatine, où les valeurs trouvées sont entre 14.3% et 36.3%, dans le cas de Simvastatine, les erreurs allant de 49.2%-60.4%) et enfin, pour le Rosuvastatine on a obtenu des erreurs varient entre 10.3% et 23.9 % pour les équations d'état cubiques PR et SRK. La comparaison en termes d'erreur a montré la supériorité de l'équation PC-SAFT par rapport aux équations cubiques où, les erreurs varient entre (13.7%-27.3%), (2.9%-19.4%) et (8.3%-20.5%) pour les composés Fluvastatine, Simvastatine et Rosuvastatine respectivement.

Pour la deuxième contribution de ce travail le modèle conçu en utilisant une méthode combinée entre "RNA" et "PSO" avec une topologie optimale de (7, 13_32, 1) pour l'estimation de la solubilité d'un ensemble des solutés solides dans le CO_2 supercritique a donné des résultats en bonne concordance avec les données expérimentales et ce pour tous le domaine de température et de pression traités où l'erreur relative absolue moyenne globale calculée pour l'ensemble des composés n'a pas dépassé le 1.86 %

A la lumière des résultats obtenus on peut tirer les conclusions suivantes :

- Compte tenu de peu de nombre de points des données expérimentales de solubilité de solutés solides dans les fluides supercritiques pour un mélange binaire donné, l'approche utilisée dans ce travail qui consiste à regrouper les données de plusieurs mélanges binaires, ayant un composé commun (ici le fluide supercritique), ou bien complètement différents, s'avère très efficace pour avoir des bases de données très larges permettant ainsi d'appliquer la

modélisation basée sur les méthodes combinées pour les équilibres de phases d'une manière simple, fiable et robuste.

- Malgré l'indisponibilité de certaines propriétés des corps purs, la stratégie adoptée dans ce travail qui concerne le calcul de la solubilité par les équations d'état a donné des résultats en bonne concordance avec les données expérimentales en utilisant l'approche basée sur la théorie associative PC-SAFT.
- La variation de paramètre d'interaction binaire (k_{ij}) est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température ce qui signifié que les interactions énergétiques deviennent importantes à hautes températures expérimentales.
- Il ne faut pas blâmer toujours les équations d'état pour un manque de précision où, la consistance des données expérimentales a un effet important sur la modélisation principalement le phénomène de formation des agrégats qui nécessitent d'être pris en considération lors de la corrélation.
- En termes de précision, les deux méthodes de contribution des groupes de Gani et Nannoolal sont les meilleures dans l'estimation des propriétés des corps purs considérés dans ce travail, permis celles disponibles dans la littérature (Joback, Lydersson…etc.) au fait qu'elles suivent des procédures du calcul d'ordre 2 et 3 basées sur l' étude des effets de contribution des groupes, segments fonctionnels et segments aromatiques et cycliques.
- Pour l'estimation de la pression de sublimation les deux méthodes de Gani et Ambrose-Walton ont des capacités prédictives supérieures à celle de Nannoolal et bien d'autres (Joback et Lydersson).
- La modélisation neuronale peut servir comme une alternative fiable en termes de précision et de généralisation aux modèles classiques dans des domaines de pression et de température donnés.
- Bien que les paramètres critiques et le facteur acentrique des corps purs, utilisés dans la deuxième contribution de ce travail comme variables d'entrées, ont été estimés par les méthodes de contribution de groupes, la prédictions du modèle neuronal conçu, contrairement à celles des équations d'état, n'ont pas été sensibles aux valeurs de ces paramètres.
- L'algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO) peut être utilisé dans le domaine des équilibres de phases pour la performance de calcul avec plus de précision par rapport aux algorithmes classiques d'optimisation.

Compte tenu qu'il n'y a pas de règle pour le choix du modèle neuronal pour un problème donné, cette tâche s'avère plus de l'art que de la science. Alors la stratégie d'essai et erreur devient parfois laborieuse.

En perspective, il serait intéressant d'envisager l'application de nouvelles équations basées sur la théorie associative d'état tel que PCP-SAFT et le développement de nouveaux modèles semi empiriques ainsi que les modèles combinés pour les problèmes suivants :

- Calcul des équilibres de phases des mélanges multi composants qui ont une application dans le domaine de la récupération assistée du pétrole et du gaz (dioxyde de carbone plus plusieurs alcanes, azote plus plusieurs alcanes). Ceci suppose en toute évidence l'acquisition d'une base de données.
- Calcul des équilibres de phases pour d'autres constituants à intérêt pharmaceutique avec plus de complexité de structure et des liaisons.
- Appliquer la modélisation par les méthodes combinées dans tous les domaines de connaissances où la modélisation paramétrique (théorique ou empirique) manque du niveau de précision requis.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Adachi. Y. and Lu. B. C. Y., 1984, "Simplest equation of state for Vapor-liquid Equilibrium calculations", *J. AIChE*, 30, p. 991.
2. Adachi. Y. and Sugie. H., 1986, "A New Mixing Rule-Modified conventional Mixing Rule", *Fluid Phase Equilibria*, 28, p. 103.
3. Akgün M., Emel D., Baran N., Akgün N.A., Deniz S and Dinçer. S., 2004, "Styrene–carbon dioxide phase equilibria at high pressures", *J. of Supercritical Fluids*, 31, 27–32.
4. Anderko. A.J., 1990, "Equation of State Methods for the Modeling of Phase Equilibria", *Fluid Phase Equilibria*, 61, 145-225.
5. Arce P. F. and Aznar. M., 2010, "Thermodynamic modeling of liquid–fluid phase equilibrium in supercritical ethylene + copolymer + co-solvent systems using the PC-SAFT equation of state", *J. of Supercritical Fluids*, 52, 1, 18-29
6. Arredondo P. T. and Medeiros M., 2013, "Modeling CO_2 and H_2S solubilities in aqueous alkanolamine solutions via an extension of the Cubic-Two-State equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, 344, 45-58
7. 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
8. Ashour. I., 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.
9. Bahrami. M. and Ranjbarian. S., 2007, "Production of micro- and nano-composite particles by supercritical carbon dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, 40, 263–283.
10. Bakhbakhi Y., 2012, "Neural network modeling of ternary solubilities of 2-naphthol in supercritical CO_2: A comparative study Mathematical and Computer Modelling", *J. of Supercritical Fluids*, 55, 7–8, 1932-1941
11. Bandrés I., Giner B., López M.C., Lafuente C. and Artigas H., 2008, " Isothermal (vapour + liquid) equilibrium of (cyclic ethers + chlorohexane) mixtures: Experimental results and SAFT modelling", *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 8, 1253-1260.
12. 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
13. Barner. H. E., Pigford. R. L. and Schereiner. W. C., 1966, "A modified Redlich- Kwong Equation of state in Proceeding of the 31st Midyear Meeting of American Petroleum Institute", *Division of Refinig. American Petroleum Institute*, Washington, DC; Paper No. 38.
14. Bartle. K. D, Clifford. A. A., Jafar. S. and Shilston. G. F., 1991, "Solubilities of solids and liquids of low volatility in supercritical carbon dioxyde", *J. Chem. Phys. Data*, 20, 713-756.
15. Bazua. E. R., 1983, "Cubic equation of state for mixtures Containing Polar copounds", *Chem. Ing. Therm*, 825, 114-128.
16. 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
17. Bilgin M., 2004, "Isobaric vapour-liquid equilibrium calculations of binary systems using neural network", *J. Serb. Chem. Soc*., 69, 669-674.
18. Blas. F. J. and Vega. L. F, 1998, "Prediction of binary and ternary diagrams using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State", *Ind. Phys. Chem. Res*., 37, 660-674.
19. Blas. F. J. and Vega. L. F, 1997, "Thermodynamic behaviour of homonuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory", *Mol. Phys*., 92, 135-150
20. Boozarjomehry R.B., Abdolahi F. and Moosavian M. A., 2005, "Characterization of basic properties for pure substances and petroleum fractions by neural network", *Fluid Phase Equilibria*, 231, 188–196.
21. Boublik, T., 1981, "Statistical Thermodynamics of Nonspherical Molecule Fluids. Ber. Bunsenges", Phys. Chem. 85, 1038-1041.
22. Bourquin J., Schmidli H., van Hoogvest P. and Leuenberger H., 1997, "Basic concept of artificial neural networks (ANN) modelling in the application of pharmaceutical development", *Pharm. Dev. Technol*. 2, 95-109.

23. Bouzidi A., 2006, "Méthode des réseaux de neurones pour le calcul des coefficients pertinents des phénomènes de transport: Viscosité ; Conductivité et Diffusion moléculaire des gaz", *Mémoire de Magister U. Médéa*.
24. Boston J. F. and Mathias P. M., 1980, "Phase Equilibria in a Third Generation Process Simulation", 2nd Inter. Conf. on Phase Equil. and Fluid Properties in the Chemical Process Industries., Berlin, March 17-21, 823-848, Allemagne.
25. Bravo-Sanchez U.I., Rico-Martınez R. and Iglesias-Silva G.A., 2002, "Improvement of the Empiricism in the BACK Equation of State via Hybrid Neural Networks", *Ind. Eng. Chem. Res*., 41, 3705-3713.
26. Brunner G. and Dohrn R., 1995, "High-pressure fluid phase equilibria: Experimental Method and systems investigated 1988-1993", *Fluid Phase Equilibria*, 106, 213–282.
27. 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.
28. Byun H-S., Choi M-Y. and Lim J-S., 2006, "High-pressure phase behavior and modeling of binary mixtures for alkyl acetate in supercritical carbon dioxide", *J. of Supercritical Fluids* 37, 323–332.
29. Byun H-S. and Choi T-H., 2004, "Vapor-Liquid Equilibria Measurement of Carbon Dioxide+1-Hexene and Carbon Dioxide+2-Ethyl-1-Butene Systems at High Pressure", *Korean J. Chem. Eng*., 21(5), 1032-1037.
30. 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.
31. Carnahan N. F. and Starling K., 1969, "Equation of State for Nonattracting Rigid Sheres", J. Chem. Phys., 51, 635-636.
32. Chapman. W. G., Gubbins. K. E., Jackson. G. and Radosz. M., 1989, "SAFT: Equation of Stat solution model for associating fluid", *Fluid Phase Equilibria*, 52, p. 31.
33. Chapman. W. G., Gubbins. K. E., Jackson. G. and Radosz. M., 1990, "New reference equation of state for associating liquids", *Ind. Eng. Chem. Res*, 29, p. 1709.
34. Chapman. W. G, Jackson. G. and Gubbins. K. E, 1988, "Phase Equilibria of Associating Fluid Chain Molecules with Multiple Bonding Sites", *Mol. Phys*., 65, 1057-1079.
35. 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.
36. Cheng. C.-H. and Chen Y.-P., 2005, "Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide with isopropyl acetate, diethyl carbonate, and ethyl butyrate at elevated pressures", *Fluid Phase Equilibria*, 234, 77-83.
37. 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.
38. Cheng. K.-W., Tang M. and Chen Y.-P., 2001, "Vapor–liquid equilibria of carbon dioxide with diethyl oxalate, ethyl laurate, and dibutyl phthalate binary mixtures at elevated pressures", *Fluid Phase Equilibria*, 181, 1–16.
39. Cheng. K.-W., Kuo S.-J., Tang M. and Chen Y.-P., 2000, "Vapor–liquid equilibria at elevated pressures of binarymixtures of carbon dioxide with methyl salicylate, eugenol, and diethyl phthalate", *J. of Supercritical Fluids*, 18, 87–99.
40. Chen S. S. and Kreglewski A., 1977, "Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I. Pure Fluids", *Ber. Bunsen-Ges. 81* (10), p.1048.
41. Chouai A., Laugier S. and Richon D., 2005, "Caractérisation des propriétés de base pour les substances pures et les les fractions pétrolières par les réseaux de neurones", *Fluide phase equilibria*, 231, 188-196.
42. Chrastile. S., 1982, "Solubility of solids and liquids in supercritical gases", *J. Phy. Chem.*, 86, p. 3016.
43. Christov. M. and Dohrn R. 2002, "High-pressure fluid phase equilibria Experimental methods and systems investigated (1994–1999)", *Fluid Phase Equilibria*, 202, 153–218.
44. Clerc, M. and Kennedy, J. 2002, "The Particle Swarm: Explosion, Stability, and Convergence in a Multi Dimensional Complex Space. In Proceedings of the IEEE Transactions on Evolutionary Computation", volume VI, 58–73.
45. Cocero M.J., Martin A., Mattea F. and Varona Salima, 2009, "Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications", *J. of Supercritical Fluids, 47*, 546–555.

46. 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.
47. 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.
48. 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.
49. 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.
50. Constantinou. L. and Gani. R., 1994, "Group-Contribution Estimation of the Critical Properties of Hydrocarbons", *J. AIChE*, 40, 1697–1710.
51. Coquelet C., Rivollet F., Jarne C., Valtz A. and Richon D., 2006, "Measurement of physical properties of refrigerant mixtures. Determination of phase diagrams", *Energy Conversion and Management*, 47, 3672–3680.
52. Cortesi A., Kikic I., Alessi P., Turtoi G. and Garnier S., 1999, "Effect of chemical structure on the solubility of antioxidants in supercritical carbon dioxide: experimental data and correlation", *J. of Supercritical Fluids*, 14, 139–144.
53. Curry B. and Morgan. P.H., 2006, "Model selection in neural networks: some difficulties", *Eur. J. Operational Research*, 170, 567-577.
54. Darwish N.A., 2007, "Application and Performance of Neural Networks in the Correlation of Thermophysical Properties of Long-Chain n-Alkanes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 4717-4725.
55. Davalo. E. and Naïrn. P., 1993, "Des Réseaux de Neurones", Eyrolles, 2ème édition, Mars, 1120-1230.
56. de la Fuente J.C., Valderrama J.O., Bottini S.B. and del Valle J.M., 2005, "Measurement and modeling of solubilities of capsaicin in high-pressure CO_2", *J. of Supercritical Fluids*, 34, 195–201
57. Del Valle. J. M. and Aguilera. J. M., 1988, "An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO_2", *Ind. Eng. Chem. Res*, 27, p. 1551.
58. Demuth H. and Beale M., 2000, "Neural Network Toolbox, for use with MATLAB®", User's Guide version 4, The MathWorks Inc.
59. Dias A.M. A., Carrier H., Daridon J. L. and Pamies J. C., Lourdes F. Vega, Joa˜o A. P. Coutinho, Isabel M. Marrucho, 2006, "Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide-Perfluoroalkane Mixtures: Experimental Data and SAFT Modeling", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2341-2350.
60. Dreyfus G., 2005, "Neural Networks: Methodology and Applications", Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
61. Du. Y. and Guo. T. M., 1988, "The prediction of gas Hydrates Formation Condition", *Acadimic Periodical Press*, Beijing, China, 223, p. 486.
62. Duarte A. R. C., Santiago S., de Sousa H. C. and Duarte C. M. M., 2005, "Solubility of Acetazolamide in Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of Ethanol as a Cosolvent", *J. Chem. Eng. Data*, 50, 216-220.
63. Duarte A. R. C., Coimbra P., de Sousa H. C. and Duarte C. M. M., 2004, "Solubility of Flurbiprofen in Supercritical Carbon Dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, 49, 449-452.
64. Economou I.G., Gregg C.J. and Radosz M., 1992, "Solubilities of Solid Polynuclear Aromatics (PNA's) in Supercritical Ethylene and Ethane from Statistical Associating Fluid Theory (SAFT): Toward Separating PNA's by Size and Structure", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2620-2624
65. Edgar, T.F., Himmelblau D.M. and Lasdon L.S., 2001, "Optimization of Chemical Processes", 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, NY.
66. Engelzos P. and Kalogerakis N., 2001, "Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers", Marcel Dekker Inc., New York, USA
67. English Niall J. and Carroll Daniel G., 2001, "Prediction of Henry's Law Constants by a Quantitative Structure Property Relationship and Neural Networks", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 41, 1150-1161.
68. Eliosa-Jiménez G., Silva-Oliver G., Garcıa-Sánchez F. and de Ita de la Torre A., 2007, "High-pressure vapour-liquid equilibria in the nitrogen + n-hexane system", *J. Chem. Eng. Data*, 52, 395-404.
69. Eliosa-Jiménez G., Garcıa-Sánchez F., Silva-Oliver G. and Salinas R. M., 2009, "Vapor–liquid equilibrium data for the nitrogen + n-octane system from (344.5 to 543.5)K and at pressures up to 50MPa", *Fluid Phase Equilibria*, 282, 3–10

70. Elizalde-Solis O., Galicia-Luna L.A., Sandler S.I. and Sampayo-Hernández J.G., 2003, "Vapor–liquid equilibria and critical points of the CO_2 + 1-hexanol and CO_2 + 1-heptanol systems", *Fluid Phase Equilibria*, 210, 215–227.
71. Engelbrecht A. P., 2007, "Computational Intelligence: An Introduction Second Edition, John Wiley & Sons Chichester", West Sussex, England.
72. Fages J., Lochard H., Rodier E., Letourneau J.J. and Sauceau M., 2003, "La génération de solides divisés par fluides supercritiques", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81, 161-175
73. Fausett L, 1994, "Fundamentals of Neural Networks—Architectures, Algorithms and Applications", Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
74. 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.
75. Fedors. R., 1974, "A method for estimating both the solubility parameters and molar volume of liquids", Pol. Eng. Sci, 14 (2), 147-154.
76. Feng Li-Chia, Cheng Kong-W, Tang M. and Chen. Yan-P., 2001, "Vapor–liquid equilibria of carbon dioxide with ethyl benzoate, diethyl succinate and isoamyl acetate binary mixtures at elevated pressures", *J. of Supercritical Fluids, 21*, 111–121.
77. Fernando. G. S., Gaudencio. E., Guadalupe. S. O. and Armando. G. S., 2007, "High-pressure (vapor + liquid) equilibria in the (nitrogen + n-heptane) system", *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 893–905.
78. 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.
79. Fischer M. and Jefferies T.M., 1996, "Optimization of nicotine extraction from tobacco using supercritical fluid technology with dynamic extraction modelling", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 5, 1258-1264.
80. 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.
81. Fornari. R, Alessi. P. and Kikic. I, 1990, "High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978–1987) ", *Fluid Phase Equilibria*, 57, 1–33.
82. Freeman. J.L. and Skapura. D.M, 1991, "Neural Networks: Algorithms, Applications and Programming Techniques", Addison-Wesely Pub
83. 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.
84. Gani R., Muro-Sunea. N., Sales-Cruz M., Leibovici C. and O'Connell J. P., 2006, "Mathematical and numerical analysis of classes of property models", *Fluid Phase Equilibria*, 250, 1–32.
85. Galindo. A, Davies. L. A, Gil-Villegas. A. and Jackson. G, 1998, "The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range, *Mol. Phys.*, 93, 241-252.
86. Galindo. A, Whitehead. P. J, Jackson. G, A. and Burgess. B, 1997, "Predicting the phase equilibria of mixtures of hydrogenfluoride with water, difluoromethane (HFC-32) and 1,1,1,2-tetrafluoromethane (HFC-134a) using a simplified SAFT approach, *J. Phys. Chem.*, 10, 2082-2091.
87. Galindo. A, Whitehead. P. J. and Jackson. G, 1996, "Predicting the high-pressure phase equilibria of binary aqueous solutions of 1-butanol, n-butoxyehtanol and n-decyl-pentaoxyethylen ether (C10E5) using the SAFT-HS approach, *J. Phys. Chem.*, 100, 6781-6792.
88. Ganguly. S, 2003, "Prediction of VLE data using artificial radial basis function network", *Comput. Chem. Engng.*, 27, 1445-1454.
89. Gao J., Li L-D., Zhu Z-Y. and Ru S-G., 2004, "Vapor–liquid equilibria calculation for asymmetric systems using Patel–Teja equation of state with a new mixing rule", *Fluid Phase Equilibria*, 224, 213–219
90. Garcıa-Sánchez F., Eliosa-Jiménez G., Silva-Oliver G. and Garca-Flores B. E., 2009, "Vapor−Liquid Equilibrium Data for the Nitrogen + n-Decane System from (344 to 563) K and at Pressures up to 50 Mpa", *J. Chem. Eng. Data*, 49, 435-438

91. Garcıa-Sánchez F., Eliosa-Jiménez G., Silva-Oliver G. and Godınez-Silva A., 2007, "High-pressure, (vapor + liquid) equilibria in the (nitrogen + n-heptane) system", *J. Chem. Thermodynamics* , 39 ,893–905.
92. Garcıa-Sánchez F., Eliosa-Jiménez G., Silva-Oliver G. and Vázquez-Román R., 2004, "Vapor–liquid equilibria of nitrogen–hydrocarbon systems using the PC-SAFT equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, 217, 241–253.
93. Garcia. J, Lugo. L. and Fernandez. J., 2004, "Phase Equilibria, PVT Behavior, and critical Phenomena in carbon dioxide + n- Alkane Mixtures using PC-SAFT", *Ind. Eng. Res*., 43, 8345-8353.
94. Garson G.D., 1991, "Interpreting neural-network connection weights", AI Expert 6, 47–51
95. Gasem. K.A.M, Gao. W., Pan. Z., Robinson. R. L., 2001, "A modified temperature dependence for the Ping-Robinson equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, 181, p. 113
96. 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.
97. Ghanadzadeh H. and Ahmadifar H., 2008, "Estimation of (vapour + liquid) equilibrium of binary systems (tert-butanol + 2-ethyl-1-hexanol) and (n-butanol + 2-ethyl-1-hexanol) using an artificial neural network", *J. Chem. Thermodynamics*, 40, 1152–1156.
98. Ghaziaskar H.S. and Kaboudvand M., 2008, "Solubility of trioctylamine in supercritical carbon dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, 44, 148–154
99. Ghrargheizi F., Alamdari R.F. and Angaji M.T., 2008, "A New Neural Network-Group Contribution Method for Estimation of Flash Point Temperature of Pure Components", *Energy & Fuels*, 22, 1628–1635
100. Gil L, Blanco T. S, Fernández J, Artal M., Laga E. and Velasco I., 2012, "Experimental determination of the critical loci for {CO_2 + alkan-1-ol} mixtures. Evaluation of their critical and subcritical behavior using PC-SAFT EoS", *J. of Supercritical Fluids*, 71, 26-44,
101. Gil-Villegas. A, Galindo. A, Whitehead. P. J, Mills. S.J, Jackson. G. and Burgess. A. N, 1997, "Statistical Associating Fluid Theory for chain molecules with attractive potentials of variable range", *J. Chem. Phys*, 106, 4168-4186.
102. 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-CO2, of β-carotene and lutein in Mentha spicata L. ", *J. of Supercritical Fluids*, 43, 32–36
103. 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
104. 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.
105. 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.
106. Gross. J. and Sadowski. G., 2000, "Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains", *Fluid Phase Equilibria*, 168, 183-199.
107. Gross. J. and Sadowski. G, 2001, "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules", *Ind. Eng. Chem. Res*, 40, 1244-1260.
108. Gibbons. R. M. and Laughton. A. P., 1984, "An Equation of state for polar and non polar substances and Mixtures", *J. Chem. S*, Faraday Trans, 2, p. 1019.
109. Giddings J.C., Myers M.N., McLaren L. and Keller R.A., 1968, "High-pressure gas chromatography of nonvolatile species. Compressed gas is used to cause migration of intractable solutes". *J. Chromat. Science*, 162 (3849), 67-73.
110. Guadalupe. S. O., Gaudencio. E. J, Fernando. G. S. and Juan Ramon. A. G., 2007, "High-pressure vapour-liquid equilibria in the nitrogene-n-nonane system", *J. of Supercritical Fluids*, 42, 36-47.
111. Guigard S. E and Stiver W. H, 1998, "A Density-Dependent Solute Solubility Parameter for Correlating Solubilities in Supercritical Fluids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3786-3792.
112. Guimaraes. P.R.B and McGreavy. C, 1995, "Flow of information through an artificial neural network", *Comput. Chem. Engng*, 19 Suppl. S741-S746.
113. Haelssig J.B., Thibault J. and Tremblay A.Y., A: Y Tremblay, 2008, "Correlation of the Transport Properties for the Ethanol-Water System Using Neural Networks", *Chemical Product and Process Modeling*, 3, Art. 56

114. Hagan M.T. and Menhaj M.B., 1994, "Training feedforward networks with Marquardt algorithm", IEEE Trans. *Neural Net.*, 5, 989-993
115. Han S. J., Lin H. M. and Chao K. C., 1988, "Vapour-Liquid Equilibrium of Molecular Fluid Mixtures by Equation of State", *Chem. Eng. Science*, 43, p.2327.
116. Hartono R., Mansoori G.A. and Suwono A., 2001, "Prediction of solubility of biomolecules in supercritical solvents", *Chem. Eng. Science*, 56, 6949 –6958.
117. Hauthal W.H., 2001, "Advances with supercritical Fuids: [review]", *Chemosphere*, 43, 123-135.
118. Havel J, Lubal P and Farkova M., 2002, "Evaluation of chemical equilibria with the use of artificial neural networks", *Polyhedron*, 21, 1375-1384.
119. Haykin S, 1999, "Neural Networks: A Comprehensive Foundation", 2nd Ed., Prentice Hall, and Upper Saddle River, NJ.
120. Hemmateenejad B., Shamsipur M., Miri R., Elyasi M., Foroghinia F. and Sharghi H., 2008, "Linear and nonlinear quantitative structure–property relationship models for solubility of some anthraquinone, anthrone and xanthone derivatives in supercritical carbon dioxide", *Analytica Chimica Acta*, 610, 25-34.
121. Housaindokht M.R. and Bozorgmehr M.R., 2008, "Calculation of solubility of methimazole, phenazopyridine and propranolol in supercritical carbon dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, 43, 390–397.
122. 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.
123. Himmelblau D. M, 2008, "Accounts of Experiences in the Application of Artificial Neural Networks in Chemical Engineering", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5782–5796.
124. Huang S-Y., Tang M., Ho S.L. and Chen Y-P., 2007, "Solubilities of N-phenylacetamide, 2-methyl-N-phenylacetamide and 4-methyl-N-phenylacetamide in supercritical carbon dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, 42, 165–171.
125. 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
126. 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.
127. 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.
128. Huang S.H. and Radosz. M., 1990, Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 ,2284–2294.
129. Huron M.J. and Vidal J., 1979, "New mixing rules in simple equation of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 3, 255-271.
130. Huuskonen J., Salo M. and Taskinen J., 1998, "Aqueous Solubility Prediction of Drugs Based on Molecular Topology and Neural Network Modeling", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 38, 450-456
131. Hwu W-H., Cheng. J-S., Cheng K-W. and Chen Y-P., 2004a, "Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide with ethyl caproate, ethyl caprylate and ethyl caprate at elevated pressures", *J. of Supercritical Fluids*, 28, 1-9.
132. Hwu W-H, Cheng C-H., Tang M. and Chen Y-P., 2004b, "Vapor–liquid equilibrium of carbon dioxide with diethyl methylmalonate, diethyl ethylmalonate and diethyl *n*-butylmalonate at elevated pressures", *Fluid Phase Equilibria*, 215, 237–244.
133. Iliuta M.C., Iliuta I. and Larachi F., 2000, "Vapour-liquid equilibrium data analysis for mixed solvent} electrolyte systems using neural network models", *Chemical Engineering Science*, 55, 2813-2825.
134. Ismadji S., 2008, "Solubility of Methyl Salicylate in Supercritical Carbon Dioxide at Several Temperatures", *J. Chem. Eng. Data*, 53 (9), 2207–2210.
135. Ismadji S. and Bhatia S.K., 2003, "Solubility of selected esters in supercritical carbon dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, 27, 1-11
136. Jha S.K. and Madras G., 2005a, "Neural Network Modeling of Adsorption Equilibria of Mixtures in Supercritical Fluids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 7038-7041.
137. Jha S.K. and Madras G., 2005b, "Correlations for binary phase equilibria in high-pressure carbon dioxide", *Fluid Phase Equilibria*, 238, 174–179.

138. Ji X., Held C. and Sadowski G., 2012, "Modeling imidazolium-based ionic liquids with ePC-SAFT", *Fluid Phase Equilibria*, 335, 64-73
139. Joback. K. G., 1984, "A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Statistical Techniques", S.M. Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, Londres
140. Jouyban. A., Soltani S. and Zeynali K.A., 2007, "Solubility Prediction of Drugs in Supercritical Carbon Dioxide Using Artificial Neural Network", *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 6, 243-250.
141. Jouyban. A., Majidi M.R., Jabbaribar F.K. and Asadpour Z., 2004, "Solubility prediction of anthracene in binary and ternary solvents by artificial neural networks (ANNs)", *Fluid Phase Equilibria*, 225, 133–139.
142. 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.
143. Jung. J. and Perrut M, 2001, "Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey", *J. of Supercritical Fluids*, 20, 179–219.
144. Kabadl V. N. and Dannaer. R. P., 1985, "A Modified Soave-Redlich-Kwong Equation state for Water hydrocarbons Phase Equilibria. ", *Ind. Chem. Eng. Process. Des. Dev*, 24, p.537.
145. Kaboudvand M. and Ghaziaskar H.S., 2008, "Solubility of Tridodecylamine in Supercritical Carbon Dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, 53, 1841–1845.
146. Kamali M.J. and Mousavi M., 2008, "Analytic, neural network, and hybrid modeling of supercritical extraction of α-pinene", *J. of Supercritical Fluids*, 47, 168–173.
147. Karabulut E.Ö. and Koyuncu M., 2007, "Neural network-based correlations for the thermal conductivity of propane", *Fluid Phase Equilibria*, 257, 6–17.
148. Karimi H. and Yousefi F., 2007, "Correlation of Vapour Liquid Equilibria of Binary Mixtures Using Artificial Neural Networks", *Chin. J. Chem. Eng.*, 15, 765-771.
149. Kennedy J. and Eberhart R. C., 1995, "Particle swarm Optimization, Proceedings of the IEEE International Conference On Neural Network", 1942-1948, IEEE Press.
150. Kim C.H., Vimalchand P., Donohue M.D. and Sandler S.I, 1986, "Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory", *AIChE J*., 32, 1726-1733
151. Kiss I.Z., Mandi. G. and Beck. M.T., 2000, "Artificial Neural Network Approach to Predict the Solubility of C60 in Various Solvents", *J. Phys. Chem. A*, 104, 8081-8088.
152. 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.
153. Kiran E., Brunner G. and Smith Jr. R. L., 2009, "The 20th anniversary of the Journal of Supercritical Fluids–A special issue on future directions in supercritical fluid science and technology", *J. of Supercritical Fluids*, 47, 333–335.
154. Knez Z., Skerget M. and Uzunali A., 2007, "Phase equilibria of vanillins in compressed gases", *J. of Supercritical Fluids*, 43, 237–248.
155. Kraska T, Gubbins. K. E., 1996, "Phase Equilibria calculations with a Modified SAFT Equation of state. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4727-4737.
156. Knapp H., Döring R., Oellrich L., Plöcker U. and Prausnitz J. M., 1981, "Vapor–Liquid Equilibria for Mixtures of Low-Boiling Substances", DECHEMA Chem. Data Series VI.
157. Knez Z., Skerget M., Sencar-Bozic P. and Rizner A., 1995, "Solubility of Nifedipine and Nitrendipine in Supercritical CO_2", *J. Chem. Eng. Data*, 40, 216-220.
158. Kontogeorgis G.M., Voutsas E.C., Yakoumis I.V. and Tassios D.P., 1996, "An Equation of State for Associating Fluids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, p.4310.
159. Kulik B., Kruse S. and Pelto J., 2008, "High pressure phase equilibrium studies of the pyrrole–carbon dioxide binary system", *J. of Supercritical Fluids*, 47, 135–139.
160. Kumar. S. K. and Johnston. K. P., 1988, "Modelling the solubility of solids in supercritical fluids with density as the independent variable", J. *Supercritical Fluids*, 53, 1-15.
161. Kurnlk R.T., Holla. S. J. and R.C. Reid, 1981, "Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 26, 47-51.
162. Kwak T.Y. and Mansoori G. A., 1986, "van der Waals mixing rules for cubic equations of state. Applications for supercritical fluid extraction modelling", *Chemical Engineering Science*, 41, 1303-1309.

163. Lashkarbolooki M., Vaferi B., Shariati A., and Hezave Z., 2013a, "Investigating vapor–liquid equilibria of binary mixtures containing supercritical or near-critical carbon dioxide and a cyclic compound using cascade neural network", *Fluid Phase Equilibria*, *343*, *24-29*
164. Lashkarbolooki M., Shafipour Z. S. and Hezave Z., 2013b, "Trainable cascade-forward back-propagation network modeling of spearmint oil extraction in a packed bed using SC-CO_2", *J. of Supercritical Fluids*, *73*, *108-115*
165. Lazzús J.A., 2009a, "Prediction of solid vapor pressures for organic and inorganic, compounds using a neural network", *Thermochimica Acta*, 489, 53–62.
166. Lazzús J.A., 2009b, "ρ–T–P prediction for ionic liquids using neural networks", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40, 213–232.
167. Lee M-J., Kou C-F., Cheng J.-W. and Lin H-M., 1999, "Vapor–liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with 1, 2-dimethoxybenzene, 2-methoxyphenol, or p-cresol at elevated pressures", *Fluid Phase Equilibria*, 162, 211–224.
168. 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.
169. López J.A. Trejos. V.M. and Cardona C.A., 2009, "Parameters estimation and VLE calculation in asymmetric binary mixtures containing carbon dioxide + n-alkanols", *Fluid Phase Equilibria*, 275, 1–7.
170. López J.A, Cardona C. A., 2006, "Phase equilibrium calculations for carbon dioxide + n-alkanes binary mixtures with the Wong–Sandler mixing rules", *Fluid Phase Equilibria*, 239, 206–212.
171. Laugier S., Rivollet F. and Richon D., 2007, "New volume translation for cubic equations of state", *Fluid Phase Equilibria*, 259, 99–104.
172. Laugier S. and Richon D., 2003, "Use of artificial neural networks for calculating derived thermodynamic quantities from volumetric property data", *Fluid Phase Equilibria*, 210, 247-255.
173. 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
174. Lydersen, A. L., 1955, "Estimation of Critical Properties of Organic Compounds" Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. rept. 3, Madison, WI.
175. Lu C., Tian Y., Xu. W., Li D. and Zhu R., 2008, "High-pressure phase equilibrium for the binary systems of {carbon dioxide (1) + dimethyl carbonate (2)} and {carbon dioxide (1) + diethyl carbonate (2)} at temperatures of 273 K, 283 K, and 293 K", *J. Chem. Thermodynamics*, 40, 321–329.
176. Lucien F. P. and Foster N. R, 2000, "Solubilities of solid mixtures in supercritical carbon dioxide: a review", *J. of Supercritical Fluids*, 17, 111–134.
177. Macnaughton S. J., Kikic I., Foster N. R., Alessi P., Cortesi A. and Colombo I, 1996, "Solubility of Anti-Inflammatory Drugs in Supercritical Carbon Dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, 41, 1083-1086
178. Marr R. and Gamse T., 2000, "Use of supercritical fluids for different processes including new developments—a review", *Chemical Engineering and Processing*, 39, 19–28.
179. Marrero-Marejo´n, J. and Pardillo-Fontdevila. E., 1999, "Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions", *J. AIChE*, 45-615.
180. Marrero J. and Gani R., 2001, "Group-contribution based estimation of pure component properties", *Fluid Phase Equilibria*, 183-184, 183-208.
181. Martín A. and Cocero M.J, 2008, "Micronization processes with supercritical fluids: Fundamentals and mechanisms", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 339–350
182. Mathias P.M, Klotz H.C. and Prausnitz J.M., 1991, "Equation-of-State mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance", *Fluid Phase Equilibria,* 67, 31-44
183. 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
184. Mendes R.L., Nobre B.P., Coelho J.P. and Palavra A.F., 1999, "Solubility of β-carotene in supercritical carbon dioxide and ethane", *J. of Supercritical Fluids*, 16, 99–106.
185. Mendez-Santiago J. and Teja A.S, 1999, "The solubility of solids in supercritical fluids", *Fluid Phase Equilibria*, 158–160, 501-510.
186. Mohanty S., 2006, "Estimation of vapour liquid equilibria for the system, carbon dioxide-difluormethane using artificial neural networks", *Int. J. Refrigeration*, 29, 243-249.

187. Mohanty S., 2005, "Estimation of vapour liquid equilibria of binary systems, carbon dioxide-ethyl caproate, ethyl caprylate and ethyl caprate using artificial neural networks", *Fluid Phase Equilibria*, 235, 92-98.
188. 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.
189. Mukhopadhyay M, 2000, "Natural Extracts Using SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE", CRC Press LLC, N.W.
190. Mukhopadhyay M. and Rao Raghuram G.V.R., 1993, "Thermodynamic modelling for supercritical fluid process design", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 922–930.
191. 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
192. 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.
193. 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.
194. Nannoolal Y., Rarey J. and Ramjugernath D., 2008, "Estimation of pure component properties. Part 3: Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions", *Fluid Phase Equilibria*, 269, 117–133.
195. Nannoolal Y., Rarey J. and Ramjugernath D., 2007, "Estimation of pure component properties. Part 2. Estimation of critical property data by group contribution", *Fluid Phase Equilibria*, 252, 1–27.
196. Nannoolal Y., Rarey J., Ramjugernath D. and Cordes W., 2004, "Estimation of pure component properties. Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions", *Fluid Phase Equilibria*, 226, 45–63.
197. Nelder J.A. and Mead R., 1965, "A Simplex Method for Function Minimization", *Computer J.*, 7, 308-313
198. Nocedal. J. and Wright S.J., 1999, "Numerical Optimization, Sringer-Verlag", New York.
199. Orbey H. and Sandler S.I., 1998, "Modeling Vapor-Liquid Equilibria: Cubic Equations of State and Their Mixing Rules", Cambridge University Press.
200. Raal J.D. and Muhlbauer A.L., 1998, "Phase Equilibria: Measurement and Computation, Taylor and Francis", London.
201. Redlich O. and Kwong J.N.S, 1949, "On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions", *Chemistry Research*, 44, p. 233.
202. Reverchon E. and Adami R., 2006, "Nanomaterials and supercritical fluids", *J. of Supercritical Fluids*, 37, 1–22.
203. Ruckenstein E. and Shulgin I., 2001, "Cubic Equation of State and Local Composition Mixing Rules: Correlations and Predictions. Application to the Solubility of Solids in Supercritical Solvents", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2544-2549.
204. Pahlavanzadeh. H. and Baygi S. F., 2013, "Modeling CO_2 solubility in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions by Perturbed Chain-SAFT Equation of State", *Journal of Chemical Thermodynamics*, 59, 214-221
205. Palinski. W, 2000, "Immunomodulation: a new role for statins", *Nat. Med. 2*, p.1311.
206. Panagiotopoulos A.Z. and Reid R.C., 1986, "New Mixing Rule for Cubic Equation of State for Highly Polar, Asymmetric Systems, in: K.C. Chao, R.L. Robinson (Eds.), Equations of State: Theories and Applications", ACS Symposium Series, vol. 300, American Chemical Society, Washington, DC, 571–582.
207. 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
208. Pasquali I, Bettini R. and Giordano F, 2008, "Supercritical fluid technologies: An innovative approach for manipulating the solid-state of pharmaceuticals", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 399–410.
209. Patel N.C. and Teja A.S., 1982, "A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, 37, 463-473.
210. Peng. D.Y. and Robinson. D.B., 1976, "A new two constant equation of stat", *Ind, Eng. Chem. Fundam*, 15, 59-64.
211. Pereira P.J, Coto. B, Menduiña C, Gomes de Azevedo E. and Nunes da Ponte M., 2004, "High pressure phase equilibrium for δ-tocopherol + CO2", *Fluid Phase Equilibria*, 216, 53–57.

212. Pereiro A.B., Rodríguez A., Canosa J. and Tojo J., 2005, "Vapor–liquid equilibria for systems of diethyl carbonate and ketones and determination of group interaction parameters for the UNIFAC and ASOG methods", *Fluid Phase Equilibria*, 235, 83–91.
213. Perez E., Cabanas A., Sanchez-Vicente Y., Renuncio J.A.R. and Pando C., 2008, "High-pressure phase equilibria for the binary system carbon dioxide + dibenzofuran", *J. of Supercritical Fluids*, 46, 238-244.
214. Petersen R., Fredenslund A. and Rasmussen P., 1994, "Artificial neural networks as a predictive tool for vapor-liquid equilibrium", *Comput. Chem. Engng.*, 18, Suppl. S63-S67.
215. Pfohl O., Petkov. S. and Brunner. G., 1998, "High pressure fluid-phase equilibria containing supercritical fluids". In 8th International Conference on properties and Phase Equilibria for Product and Process Design", April 26-May, Noordwijkerhout, Netherlands
216. Piotrowski K., Piotrowski J. and Schlesinger J., 2003, "Modelling of complex liquid-vapour equilibria in the urea synthesis process with the use of artificial neural network", *Chem. Engng. Processing*, 42, 285-289.
217. Plumb A. P., Rowe R. C., York P. and Brown M., 2005, "Optimisation of the predictive ability of artificial neural network (ANN) models: A comparison of three ANN programs and four classes of training algorithm", *Eur. J. Pharm. Sci.*, 25, 395-405.
218. Plumb A.P, Rowe R.C, York P. and Doherty C., 2002, "The effect of experimental design on the modelling of a tablet coating formulations using artificial neural networks", *Eur. J. Pharm. Sci.*, 16, 281-288.
219. Polishuk. I., 2012, "Generalization of SAFT + Cubic equation of state for predicting and correlating thermodynamic properties of heavy organic substances", *J. of supercritical Fluids*, 67, 94-107.
220. Polishuk. I. and Perel A., 2012, "Implementation of PC-SAFT and SAFT + Cubic for modeling thermodynamic properties of eight 1-alkenes and their mixtures", *J Chemical Thermodynamics*, 54, 155-164
221. Polishuk. I. Assor. E, Cohen E. and Potievsky R, 2013, "Implementation of PC-SAFT and SAFT + Cubic for modeling thermodynamic properties of haloalkanes. II. 7 Haloethanes and their mixtures", *International Journal of Refrigeration*, 36, 3, 980-991
222. Poling B. E., Prausnitz J. M. and O'Connell J. P., 2001, "The Properties of Gases and Liquids", 5th Edition, MacGraw-Hill, New York
223. Samarasinghe S., 2006, "Neural Networks for Applied Sciences and Engineering", Taylor & Francis
224. Sandler S., 1999, "Chemical and Engineering Thermodynamics", 3rd ed., Wiley, Chapitres 6, 7 et 8
225. Sandler S. I. and Models ed, 1994, "for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations", Marcel Dekker, New York
226. Schwinghammer S., Siebenhofer M. and Marr. R., 2006, "Determination and modelling of the high-pressure vapour–liquid equilibrium carbon dioxide–methyl acetate", *J. of Supercritical Fluids*, 38, 1–6
227. Scalabrin G., Piazza L. and Cristofoli G., 2002, "Application of neural networks to a predictive extended corresponding states model for pure halocarbons thermodynamics", *Int. J. Thermophys.*, 23, 57-75.
228. Schmitz J.E., Zemp R.J. and Mendes M.J., 2006, "Artificial neural networks for the solution of the phase stability problem", *Fluid Phase Equilibria*, 245, 83–87.
229. Scurto A. M., Lubbers C. M., Xu G. and Brennecke J. F., 2001, "Experimental measurement and modeling of the vapor–liquid equilibrium of carbon dioxide + chloroform", *Fluid Phase Equilibria*, 190, 135–147.
230. Secuianu C., Feroiu V. and Geana D., 2004, "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the System Carbon Dioxide + 1-Butanol at Temperatures from (293.15 to 324.15) ", K, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1635-1638.
231. Secuianu C., Feroiu V. and Geana D., 2003, "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the System Carbon Dioxide and 2-propanol at Temperatures from (293.25 to 323.15)", K, *J. Chem. Eng. Data*, 48, 1384-1386.
232. Sengers J.V, Kayser R.F, Peters C.J. and White Jr. H.J., (eds.), 2000, "Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures", Elsevier, Amsterdam.
233. 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.
234. 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.
235. Sharma R., Singhal D., Ghosh R. and Dwivedi A., 1999, "Potential applications of artificial neural networks to thermodynamics: vapour-liquid equilibrium predictions", *Comput. Chem. Engng.*, 23, 385-390.
236. Shen Z., Li. D. and McHugh M.A., 2006, "Solubility of Pyrazine and Its Derivatives in Supercritical Carbon Dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, 51, 2056-2064.
237. Shin M.S. and Kim. H, 2008, "Solubility of iodopropynyl butylcarbamate in supercritical carbon dioxide", *Fluid Phase Equilibria*, 270, 45–49.

238. Si-Moussa C., 2010, "Modélisation des équilibres de phases à pressions elevées par les réseaux de neurones artificial", these de doctorat en sciences, Ecole Poly-techniques, El-Harrach, Alger, Algérie
239. Si-Moussa C., Hanini S., Derriche R., Bouhedda M. and Bouzidi. A., 2008, "Prediction of high-pressure vapor liquid equilibrium of six binary systems, carbon dioxide with six esters, using an artificial neural network model", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, 183–199.
240. 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.
241. Smith J., Van Ness H. and Abbott M., 2001, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 6th ed. McGraw-Hill, New York, Chapters 11–14.
242. Soave. G., 1972, "Equilibrium Constant from a Modified Redlich- Kwong Equation state", *Chem. Eng. Sci*, 56, 1.2/1.
243. Sauceau M., Letourneau J-J., Richon D. and Fages J., 2003, "Enhanced density-based models for solid compound solubilities in supercritical carbon dioxide with cosolvents", *Fluid Phase Equilibria*, 208, 99-113
244. Scott, R. L., 1971, "Eyring, H., Henderson, D. and Jost, W. (Eds.), In Physic An Advanced Treatise, 8A: Liquid State, Academic Press", New York.
245. Sovova H, 2001, "Solubility of Ferulic Acid in Supercritical Carbon Dioxide with Ethanol as Cosolvent", *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1255-1257
246. Sözen A., Özalp M. and Arcaklioglou E., 2007, "Calculation for the thermodynamic properties of an alternative refrigerant (R508b) using artificial neural network", *Applied Thermal Engineering*, 27, 551–559.
247. Sparks D.L., Estévez L.A., Hernandez R., Barlow K. and French T., 2008a, "Solubility of Nonanoic (Pelargonic) Acid in Supercritical Carbon Dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, 53, 407–410
248. Sparks D. L., Hernandez. R. and Estévez. L.A., 2008b, "Evaluation of density-based models for the solubility of solids in supercritical carbon dioxide and formulation of a new model", *Chemical Engineering Science*, 63, 4292–4301.
249. 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.
250. Stievano M. and Elvassore N., 2005, "High-pressure density and vapor–liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide–ethanol, carbon dioxide–acetone and carbon dioxide–dichloromethane", *J. of Supercritical Fluids*, 33, 7–14.
251. Stryjek R. and Vera J.H., 1986a, "PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures", *Canadian Journal for Chemical Engineering*, 64, 323-334.
252. Stryjek R. and Vera J.H., 1986b, "PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state with New Mixing Rules for Strongly Non Ideal mixtures", *Canadian Journal Chemical Engineering*, 64, 335-340, 1942–1948.
253. Su C-S. and Chen Y-P., 2008, "Measurement and correlation for the solid solubility of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in supercritical carbon dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, 43, 438–446.
254. 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
255. Suganthan P., 1999, "Particle Swarm Optimizer with Neighborhood Operator", In IEEE Congress on Evolutionary Computation", volume III, 1958–1961.
256. Sun Y-P., 2002, "Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Syntheses, Properties, and Applications", Marcel Dekker, New York
257. Tabaraki R., Khayamian T. and Ensafi A.A., 2006, "Solubility prediction of 21 azo dyes in supercritical carbon dioxide using wavelet neural network", *Dyes and Pigments*, 73 , 230-238.
258. Tabaraki R., Khayamian T. and Ensafi A. A., 2005, "Wavelet neural network modeling in QSPR for prediction of solubility of 25 anthraquinone dyes at different temperatures and pressures in supercritical carbon dioxide", *J. Molec. Graph. And Model.*, 25, 46-54.
259. Thamanavat K. Sun T. and Teja A. S., 2009, "High-pressure phase equilibria in the carbon dioxide + pyrole system", *Fluid Phase Equilibria*, 60–63.
260. Thiele E., 1963, "Equation of State for Hard Spheres", *J. Chem. Phys.*, 39, 474-479.
261. Tian G., Jin J., Zhang Z. and Guo. J., 2007, "Solubility of mixed solids in supercritical carbon dioxide", *Fluid Phase Equilibria*, 251, 47–51.

262. Tihic A., Kontogeorgis G. M., Von Solms N. and Michelsen M. L., 2008, "A Predivtive Group-Contribution Simplified PC-SAFT Equation of State: Application to Polymer Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5092-5101.
263. Tihic A., Kontogeorgis G. M., Von Solms N. and Michelsen M. L., 2006, "Application of the simplified perturbed- chain SAFT equation of state using an extended parameter table", *Fluid Phase Equilibria*, 248, 29-43.
264. Ting S.S.T, MacNaughton S. J., Tomasko D. L. and Foster N. R., 1993, "Solubility of Naproxen in Supercritical Carbon Dioxide with and without Cosolvents", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1471-1481.
265. Tsonopoulos C. and Heidman J. L., 1985, "From Redlich-Kwong to the Present", *Fluid Phase Equilibria*, 24, 1.
266. Vaferi B., Karimi M., Azizi M and Esmaeili H., 2013, "Comparaison between the artificial neural netwoek, SAFT and PRSV approach in obtaining the solubility of solid aromatic compounds in supercritical carbon dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, 77, 44-51
267. 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.
268. 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.
269. Valderrama .J.O, 2003, "The State of the Cubic Equations of State", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1603-1618.
270. Valderrama J.O., 1990, "A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Nonpolar Fluids and Their Mixtures", *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 87–90.
271. Valtz A., Coquelet C. and Richon D., 2007, "Vapor–liquid equilibrium data for the hexafluoroethane + carbon dioxide system at temperatures from 253 to 297K and pressures up to 6.5MPa", *Fluid Phase Equilibria*, 258, 179–185.
272. van den Bergh F., 2002, "An Analysis of Particle Swarm Optimizers", PhD thesis, Department of Computer Science, University of Pretoria.
273. 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.
274. Vázquez da Silva M., Barbosa. D., Ferreira P. O. and Mendonça J., 2000, "High pressure phase equilibrium data for the systems carbon dioxide/ethyl acetate and carbon dioxide/isoamyl acetate at 295.2, 303.2 and 313.2 K", *Fluid Phase Equilibria*, 175, 19–33.
275. Veelenturf L.P.J., 1995, "Analysis and Applications of Artificial Neural Networks", Prentice-Hall
276. Vitu S., Jaubert J.N., Pauly J., Daridon J.L. and Barth D., 2008, "Phase equilibria measurements of CO_2 + methyl cyclopentane and CO_2 + isopropyl cyclohexane binary mixtures at elevated pressures", *J. of Supercritical Fluids*, 44, 155–163.
277. Wagner Z., 1995a, "Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl propanoate system at pressures from 2 to 9 MPa and temperatures from 303 to 323 K", *Fluid Phase Equilibria*, 112, 125-129.
278. Wagner Z., 1995b, "Vapour-liquid equilibrium at high pressure in the system containing carbon dioxide and propyl acetate", *Fluid Phase Equilibria*, 110, 175–182.
279. Wei Y.S. and Sadus R.J., 2000, "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria", *AIChE J.*, 46, 169-196.
280. 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.
281. Wertheim. M. S., 1986, "Fluids with highly directional attractive forces:III- Multiple attraction sites", *J. Stat. Phys.*, 42, p.459.
282. Wertheim. M. S., 1984, "Fluids with highly directional attractive forces: I. Statistical Thermodynamics", *J. Stat. Phys.*, 35, p.19.
283. Wertheim. M. S, 1984, "Fluids with highly directional attractive forces:II- Thermodynamic perturbation theory and integral equations", *J. Stat. Phys.*, 35, p.35.
284. Winnick, J., 1997, "Chemical Engineering Thermodynamics", Chapters 11–14, Wiley.
285. Wong S.S.H. and Sandler S.I., 1992, "Theoretically correct mixing rule for cubic equations of state", *AIChE J.*, 38, 671-680.
286. Wu F-W., Sadus R.J., 2005, "Hard Sphere Compressibility Factors for Equation of State Development", *AIChE Journal*, 51, 309-313

287. Wubbolts F.E., Bruinsma O.S.L., van Rosmalen G.M., 2004, "Measurement and modelling of the solubility of solids in mixtures of common solvents and compressed gases", *J. of Supercritical Fluids*, 32, 79–87.
288. Yamamoto H. and Tochigi K., 2007, "Prediction of vapor–liquid equilibria using reconstruction—learning neural network method", *Fluid Phase Equilibria*, 257, 169–172.
289. 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
290. 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.
291. 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.
292. Yu Z., Singh B., Rirvi S.S.H. and Zollweg J.A., 1994, "Solubilities of Fatty Acids, Fatty Acid Esters, Triglycerides, Fats and Oils in Supercritical Carbon Dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, 7, 51-59.
293. Zhiyi L., Weili W., Xiaodong Z., Xuewu L., Dapeng H. and Yuanjing X., 2004, "Vapor–liquid phase behavior of the binary systems containing supercritical carbon dioxide", *Chem. Eng. and Processing*, 43, 541–545.
294. 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.