République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie de Procédés et Environnement

MEMOIRE DE MASTER

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés
Option : Génie des Procédés Pharmaceutiques

Thème

Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques : Etude comparative entre les réseaux de neurones artificiels et les corrélations empiriques

Présenté par :
Khaoula BOUKHARI
Zineb ZEBAR

Dirigé par :
Dr. Chérif SI-MOUSSA

2014/2015

Remerciement

Tout d'abord :

Merci à dieu

Nous adressons notre plus vifs remerciements à notre promoteur le ***Dr. Cherif SI MOUSSA*** *qui nous accepter de encadrer et de diriger ce travail, et nous le remercie pour ses encouragements, sa compréhension, sa grande disponibilité et son aide indispensable.*

Nous voudrions aussi remercier et assure ma profonde gratitude aux messieurs les membres de jury pour avoir accepter de discuter ce mémoire : monsieur le professeure ***S.HANINI****, monsieur le* ***Dr. M. LAIDI*** *et* ***Dr. L .KHAOUANE .***

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents ''Missoum et Malika''

qui ont toujours veillé sur moi

A ma sœur et mes frères ''Ikram, Ali, Oussama''

A mon cher mari 'Mohamed' pour son soutien et sa présence et la joie qui m'a donné

A mon binôme ''khaoula''

A mes oncles et mes tantes, A toute ma famille et Sans oublier la promotion de génie des procèdes de 2015 .....Zineb

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents ''Ahmed et 'Salima'

A ma sœur et mes frères ''Chadha, Wadhah, Abd el Rahmmen, Youcef''

A mon binôme ''Zineb''

A toute ma famille

Sans oublier la promotion de génie des procèdes de 2015

Khaoula

Résumé

Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques : Etude comparative entre les réseaux neuronaux et corrélation empirique

Les liquides ioniques ont été identifiés en tant qu'une des nouvelles classes des solvants qui donnent la possibilité de transformer les procédés chimiques traditionnels en technologies propres et vertes grâce à leurs propriétés physico-chimiques favorables telle que leur non-volatilité dans l'atmosphère.

Dans ce travail nous avons appliqué la modélisation neuronale aux données expérimentales de la littérature dans le but de développer et de valider des modèles pour la corrélation et la prédiction des équilibres liquide vapeur et de la solubilité de dioxyde de carbone supercritique dans les liquides ioniques. Nous avons effectué dans ce travail une étude comparative sur une base de 47 composés totalisant 2688 points expérimentaux, recueillis à partir de la littérature publiée au cours des 20 dernières années.

***Mots Clés** : Liquides ioniques, Réseau de neurones artificiels ; équilibre liquide vapeur, solubilité, fluide supercritique, CO_2 supercritique*

Abstract

Modeling of the solubility of carbon dioxide in ionic liquids: A comparative study between neural networks and empirical correlation

Ionic liquids have been identified as one of the new classes of solvents that give the possibility of transforming traditional chemical processes in clean and green technology thanks to their favorable physical and chemical properties such as their non-volatility in the atmosphere.

In this work we applied neural modeling with experimental data in the literature in order to develop and validate models for correlation and prediction of vapor liquid equilibria and solubility of supercritical carbon dioxide in ionic liquids. we performed in this work a comparative study of 47 basic compounds totaling 2,688 data points, collected from the literature published over the past 20 years.

***Keywords:** Ionic Liquids, artificial neural network; vapor liquid equilibrium, solubility, supercritical fluid, supercritical CO_2*

تلخيص

نماذج من ذوبان ثاني أكسيد الكربون في السوائل الأيونية: دراسة مقارنة بين الشبكات العصبية والترابط التجريبي

وقد تم تحديد السوائل الأيونية باعتبارها واحدة من فئات جديدة من المذيبات التي تعطي إمكانية تحويل العمليات الكيميائية التقليدية في التكنولوجيا النظيفة والخضراء وذلك بفضل خصائصها الفيزيائية والكيميائية مواتية عن عدم التقلب في الغلاف الجوي.

في هذا العمل طبقنا النمذجة العصبي مع البيانات التجريبية في الأدب من أجل تطوير والتحقق من صحة نماذج التنبؤ وارتباط التوازنات السائل بخار وذوبان ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج في السوائل الأيونية. أجريت في هذا العمل لدينا دراسة مقارنة ل 47 مركبات الأساسية بلغ مجموعها 2688 نقطة البيانات التي تم جمعها من الكتابات المنشورة على مدى السنوات ال 20 الماضية.

كلمات البحث: أيوني السوائل، الشبكة العصبية الاصطناعية. توازن بخار السائل، والذوبان، والسوائل فوق الحرجة، فوق الحرجة.

Table des matières

Table des matières……II
Liste des tableaux……V
Liste des figures……...VI
Liste des Abréviations……VII
Nomenclature et Symboles……..VII
Introduction générale……1

Chapitre I : Généralité sur les liquides ioniques et fluides supercritiques

I.A. LES LIQUIDES IONIQUES……...5

I.A.1 Définition……..5

I.A.2 Historique……..7

I.A.3 Synthèse et purification……9

I.A.3.1 Synthèse……..9

I.A.3.1.1 Formation des cations……9

I.A.3.1.2 Modification des anions……10

I.A.3.2 Purification……....14

I.A.4 Les avantages ……. ……....14

I.A.5 Relation structure chimique-propriétés physico-chimiques……..15

I.A.5.1 Point de fusion……15

I.A.5.2 Stabilité thermique……...16

I.A.5.3 Densité……....17

I.A.5.4 Viscosité……18

I.A.5.5 Volatilité……19

I.A.5.6 Toxicité et biodégradabilité……20

I.A.5.7 Conductivité……...21

I.A.5.8 Solubilité……22

I.A.5.8.1 Solubilité avec l'eau……23

I.A.5.8.2 Solubilité dans des solvants organiques……..24

I.A.5.8.3 Solubilité avec les gaz……25

I.A.5.8.4 Solubilité des sels dans LIs……27

I.A.6 Liquides ioniques comme solvants dans les procédés de séparation……...27

I.A.6.1 Distillation extractive……..28

I.A.6.2 Extraction liquide-liquide……..….29

I.A.7 Commercialisation des liquides ioniques……....30
I.A.8 Application……..…31
I.A.8.1 Application dans l'industrie chimique……....31
I.A.8.2 Application dans l'industrie pharmaceutique…….31
I.A.9 Conclusion…….....33
I.B LES FLUIDES SUPERCRITIQUES……...34
I.B.1 Historique……34
I.B.2 Définition……..……..34
I.B.3 Propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques……35
I.B.4 Application des fluides supercritiques-génération de particules……..…..37
I.B.4.1 Les principales applications……37
I.B.5 Le CO_2 supercritique……...38
I.B.5.1 Diagramme de phases du CO_2……...38
I.B.6 Masse volumique autour du point critique……..39
I.B.7 Influence de la température sur la solubilité……40
I.B.8 L'eau supercritique……..42
I.B.9 Conclusion……...42

Chapitre II : Modélisation de la solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques

*Partie A : la modélisation de la solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques par les réseaux de neurones artificiels …….. ……..…..*43
II.A.1 Introduction……43
II.A.2 Notions fondamentales sur les réseaux de neurones artificiels……...43
II.A.2.1 Analogie entre neurone biologique et neurone artificiel……43
II.A.2.2 Concept du réseau de neurones de types feedforward…….....46
II.A.2.3 Fonction d'activation……....48
II.A.2.4 Sélection d'un réseau de neurone artificiel……...50
II.A.2.4.1 Sélection du type de réseau…….50
II.A.2.4.2 Sélection de la structure du réseau……...51
II.A.2.4.3 Sélection de la fonction d'activation……...52

II.A.3 Modélisation des équilibres de phases par les RNA……..……..53
II.A.3.1 Recueil des données……....53
II.A.3.2 Sélection des variables d'entrées et de sorties…….54
II.A.3.3 Normalisation et traitement des données…….54
II.A.3.4 Choix des paramètres de RNA……55
II.A.3.4.1 Type de réseau……55
II.A.3.4.2 Nombre de couches cachées……...55
II.A.3.4.3 Algorithme d'apprentissage.....56
II.A.3.4.4 Fonction d'activation…….56
II.A.3.4.5 Nombre d'itération…….57
II.A.3.5 Apprentissage…….57
II.A.3.6 Validation ou généralisation……...57
II.A.3.7 Analyse et comparaison…….57
II.A.4 Conclusion…….……...57
Partie B : la modélisation de la solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques par corrélation empirique……58
Chapitre III : Résultat et interprétation
III.1 Introduction…….……...59
III.2 La modélisation neuronale…….....59
III.2.1 Elaboration de la base des données…….…59
III.2.2 Structure de la base des données……..59
III.2.3 Normalisation des données……..64
III.2.4 Choix des paramètres du RNA…….……....65
III.2.5 Validation……..……....70
III.2.6 Analyse et comparaison……..……...71
III.3 La modélisation par la corrélation……...……72
III.4 Capacité d'interpolation et d'extrapolation de RNA…….…….78
III.5 Comparaison avec quelque travaux de littérature……..……..81
Conclusion générale……82
Référence bibliographique…….....85

Liste des tableaux

Numéro	Titre de tableau	page
Chapitre I		
Tableau I.A.1	*Nomenclature utilisée pour la dénomination des liquides ioniques*	**7**
Tableau I.A.2	*Valeurs de température de fusion de certains liquides ioniques*	**16**
Tableau I.A.3	*Valeurs de température de décomposition de certains liquides ioniques*	**17**
Tableau I.A.4	*Valeurs de densités de quelques liquides ioniques*	**18**
Tableau I.A.5	*Viscosité de quelques liquides ioniques*	**19**
Tableau I.A.6	*Toxicité des LIs avec les microorganismes de quelques applications biotechnologiques intéressées*	**20**
Tableau I.A.7	*la biodégradabilité de quelques liquides ioniques*	**21**
Tableau I.A.8	*Conductivité de divers sels de dialkilmidazolium*	**22**
Tableau I.A.9	*Miscibilité des liquides ioniques dans l'eau et dans d'autres solvants*	**23**
Tableau I.A.10	*Miscibilités eau/LI. Les pourcentages sont donnés en masse*	**24**
Tableau I.A.11	*Solubilité des solvants organiques dans les LIs*	**24**
Tableau I.A.12	*Solubilité de [Bmim][PF6] dans les hydrocarbures à 30°C*	**25**
Tableau I.A.13	*Enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans [Bmim][PF6] et d'autres solvants organiques*	**26**
Tableau I.A.14	*Solubilité des gaz dans les LI*	**26**
Tableau I.A.15	*Solubilité de l'hydrogène dans les LI à 0,101MPa (kH=P(H2)/X(H2), avec la pression partielle en hydrogène exprimé en MPa)*	**26**
Tableau I.B.1	*Coordonnées critiques de quelques corps purs*	**32**
Tableau I.B.2	*Propriétés physicochimiques des fluides supercritiques*	**35**
Tableau I.B.3	*Applications des technologies supercritiques en fonction du domaine d'application*	**36**
Tableau 1	*Comparaison entre les solvants organiques et les LIs*	**37**
Chapitre II		
Tableau II.A.1	*Fonctions de transfert usuelles, a=f(n)*	**49**
Chapitre III		
Tableau III.2.1	*Source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA pour le système CO_2-LIs*	**60**
Tableau III.2.2	*Propriétés des corps purs utilisées dans ce travail pour le système CO2-LIs*	**62**
Tableau III.2.3	*les données expérimentales (Température, Pression, Solubilité de (CO_2), Température critique, Pression critique et le facteur acentrique) de [C8mim][Tf2N] (Amir Hossein Jalili et al. (2012)*	**63**
Tableau III.2.4	*Minimums et Maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données.*	**64**
Tableau III.2.5	*Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de l'ELV du système CO_2-LIs*	**66**
Tableau III.2.6	*Poids et biais du RNA optimale pour les systèmes CO_2-LIs*	**66**
Tableau III.3.1	*Constantes de l'équation. (III.3.1) pour chaque système de liquide ionique.*	**74**
Tableau III.3.3	*Comparaison des AARD% des valeurs entre la corrélation et RN*	**77**
Tableau III.4	*Tableau intermédiaire, les données expérimentales sont : (Température, Pression, Température critique, Pression critique et le facteur acentrique) de [C4mim][TFO] (Eun-Kyoung Shin and Byung-Chul Lee (2008))*	**79**
Tableau III.5.1	*Comparaison des résultats avec des travaux de la littérature*	**82**

Liste des figures

Numéro	Titre de figure	page
Introduction générale		
Figure 1	*Nombre d'articles publiés par année relatifs aux fluides supercritiques (Aydin et al. 2014)*	**2**
Figure 2	*Nombre d'articles publiés par année relatifs aux liquides ioniques (Park et al. 2014)*	**3**
Chapitre I		
Figure I.A.1	*Cations des liquides ioniques (Dunod P. 2010)*	**6**
Figure I.A.2	*Anions des liquides ioniques (Bouafia H. , 2013)*	**7**
Figure I.A.3	*Evolution du nombre de publications par an portant sur les liquides ioniques (Park et al. 2014)*	**8**
Figure I.A.4	*Synthèse par alkylation d'halogénure d'onium (Dunod P. 2010)*	**9**
Figure I.A.5	*Synthèse de sels d'onium sans halogénures (Dunod P. 2010)*	**10**
Figure I.A.6	*Modification de l'anion des sels d'onium (Dunod P. 2010)*	**12**
Figure I.A.7	*Différentes classes de liquides ioniques (Guezzen B., 2014)*	**13**
Figure A.I.8	*diverses applications des liquides ioniques (Revelli A. L. 2010)*	**28**
Figure I.B.1	*Diagramme de phase d'un corps pur*	**35**
Figure I.B.2	*Diagramme de phases du CO_2 (Penchev P.I , 2010)*	**39**
Figure I.B.3	*Isothermes masse volumique-pression pour le CO_2 (Penchev P.I , 2010)*	**40**
Figure I.B.4	*Solubilité du naphtalène dans le CO_2 en fonction de la température (Penchev P.I , 2010)*	**41**
Figure I.B.5	*Solubilité du naphtalène dans le CO_2 en fonction de la masse volumique du CO_2 (Penchev P.I , 2010)*	**41**
Chapitre II		
Figure II.A.1	*Schéma d'un neurone biologique (Si-Moussa, 2010).*	**44**
Figure II.A.2	*Schéma d'un neurone artificiel (Si-Moussa, 2010).*	**45**
Figure II.A.3	*Schéma de comparaison entre un neurone biologique et un neurone artificiel (Si-Moussa, 2010).*	**45**
Figure II.A.4	*Réseau de neurones artificiels de type feedforward*	**46**
Figure II.A.5	*Etapes de la procédure de modélisation neuronale des équilibres de phases*	**54**
Chapitre III		
Figure III.2.1	*Un neurone artificiel pour la modélisation de la solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques*	**65**
Figure III.2.2	*Courbe de régression linéaire de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour la phase de validation pour le système CO_2-LIs*	**71**
Figure III.2.3	*Courbe globale de régression linéaire de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système CO2-LIs*	**72**
Figure III.3.1	*Ajustement linéaire entre les solubilités calculées par la corrélation empirique et les solubilités expérimentales pour les 47 systèmes binaires CO_2-IL.*	**76**
Figure III.4.1	*Diagramme x_1, P du système binaire CO2 (1) + [C4mim] [TfO] (2) à des différentes températures*	**80**

Figure III.4.2	*Un zoom de la* ***Figure III.4 :*** *Diagramme x_1, P du système binaire CO2 (1) + [C4mim] [TfO] (2) à des différentes températures*	**81**

Liste des Abréviations

Abréviation	Signification
CO2SC	Dioxyde de carbone supercritique
EAM	Erreur Absolue Moyenne
EdE	Equation d'Etat
ELV	Equilibre Liquide Vapeur
ERAM	Erreur Relative Absolue Moyenne
FFNN	Feed Frorward Neural Network
LIs	Liquides ioniques
MLP	Multi Layer Perceptron
RBF	Radial Basis Function
RNA	Réseaux de Neurones Artificiels
REQMP	Erreur quadratique moyenne
SC	Supercritique

Nomenclature et Symboles

symbole	Signification	unité
C	concentration	$Mol.l^{-1}$
D	Diffusivité	$M^2.S^{-1}$
P	pression	MPa et bar
Pc	Pression critique	MPa
T	Température	K
$\mathbf{T_{ébullition}}$	Température d'ébullition	°C
$\mathbf{T_{décomposition}}$	Température de décomposition	°C
Tc	Température critique	K
$\mathbf{X(CO_2)}$	Solubilité de CO_2	En fraction molaire
w	Facteur acentrique	Pas d'unité
ρ	Masse volumique	$Kg.m^{-3}$
μ	Viscosité dynamique	Pa.s

Introduction générale

Introduction générale

Le génie des procédés est constamment en face de défis de recherche et de développement de nouvelles technologies pour répondre d'une part aux exigences de la concurrence économique et d'autre part pour se conformer avec une législation, de plus en plus stricte, en matière de santé publique et de la protection de l'environnement. Autrement dit, des procédés "propres" hautement sélectifs, économiques et respectueux de l'environnement. Dans les produits pour des applications médicales et pharmaceutiques, la présence de solvants organiques résiduels est rigoureusement contrôlée par une réglementation internationale de sécurité.

Il est clair donc que depuis les deux dernières décennies, l'industrie chimique et l'industrie pharmaceutique en particulier sont confrontées à de graves problèmes environnementaux. Beaucoup des méthodologies de synthèse classiques disposent d'un large champ d'application, mais génèrent de grandes quantités de déchets, ces industries ont été soumises à une pression croissante pour réduire au minimum ou, de préférence, d'éliminer ces déchets. En effet, une analyse de la quantité de déchets formée dans des procédés pour la fabrication d'une gamme de produits de chimie fine et produits pharmaceutiques intermédiaires a révélé que la production de dizaines de kilogrammes de déchets par kilogramme de produit désiré n'était pas exceptionnel dans l'industrie de la chimie fine.

Cela a conduit à l'introduction du E-facteur (facteur environnemental=kilogrammes de déchets par kilogramme de produit) comme mesure de l'empreinte environnementale des procédés de fabrication dans divers branches de l'industrie chimique. En effet, l'industrie pharmaceutique possède l'E-facteur le plus élevé par rapport aux autres industries chimiques (chaque kilo de produit utile génère environ 25-100 kilos de déchets et nécessite 50-200 MJ d'énergie). En outre, dans des opérations telles que la granulation, le mélange, malaxage et séchage, on utilise des liquides volatils, et donc des atmosphères inflammables ou explosives peuvent être crées. Les solvants inflammables utilisés ont un impact direct sur les conceptions d'ingénierie spécifiques, caractéristiques des installations pharmaceutiques. Il est évident donc qu'en raison des caractéristiques dangereuses et polluantes des solvants organiques volatils utilisés dans la synthèse pharmaceutique et les industries chimiques il est souhaitable d'améliorer les procédés de fabrication avec des solvants reconnus comme "sûr" et adaptés dans le traitement pharmaceutiques.

L'industrie pharmaceutique connait un autre défi. En effet, l'administration de la forme solide de nombreux médicaments (environ 50% des produits pharmaceutiques sont les sels

organiques) engendre de nombreux inconvénients bien connus, y compris une faible solubilité, la conversion polymorphe et une faible biodisponibilité. Ces problèmes sont encore aggravés lorsque des molécules de médicaments ou produits de départ pour la synthèse de médicaments sont insolubles ou peu solubles dans les milieux aqueux et dans la plupart des solvants organiques pharmaceutiquement acceptables.

Un champ très intéressant de recherche qui s'est développé durant les deux dernières décennies est d'utilisation des fluides supercritiques, en particulier le CO_2 supercritique ($ScCO_2$). En effet, on parle aujourd'hui de technologie des fluides supercritiques, connu par de nombreux procédés. Les applications des fluides supercritiques sont présentées comme les nouvelles technologies prometteuses et susceptibles d'apporter les solutions durables aux problèmes mentionnés plus haut. Ces expectations s'expliquent par le nombre de publications relatives à ces deux types de fluides durant les dernières décennies (voir figure 1 et 2).

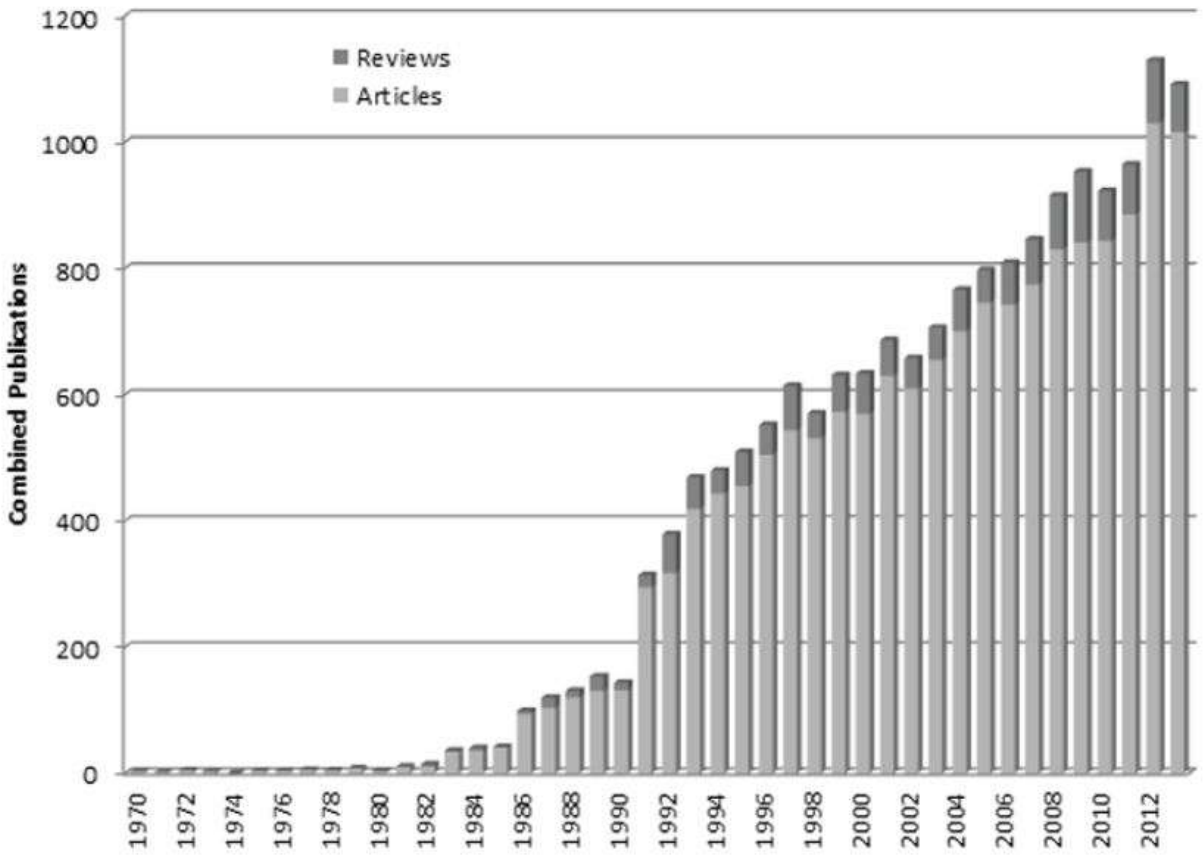


Figure1 *: Nombre d'articles publiés par année relatifs aux fluides supercritiques (Sunol A.K. et Sunol S.G., 2014)*

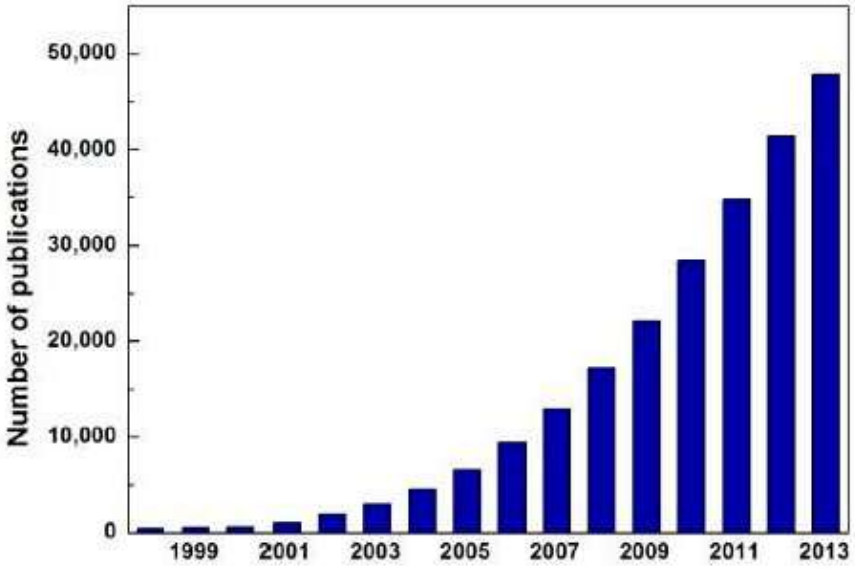


***Figure 2**. : Nombre d'articles publiés par année relatifs aux liquides ioniques (Park et al. 2014)*

Les stratégies qui réduisent et éliminent la perte des substances polluantes d'industries chimiques comprennent la synthèse ou l'utilisation des solvants non polluants tel que l'eau, les fluides supercritiques et les liquides ioniques. L'exploration de ces derniers en tant que substances alternatives des solvants organiques, a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années. En effet, la synthèse, la caractérisation, les propriétés et les applications des LIs constituent des domaines développés des recherches actuelles.

Les LIs sont qualifiés de "solvants verts" dans les industries chimiques, car ils satisfont à certains critères relatifs à leurs propriétés physico-chimiques remarquables parmi lesquelles leurs très faibles tensions de vapeur, leur grande stabilité thermique et leur non inflammabilité. Par ailleurs, ils permettent de solubiliser un très grand nombre de composés organiques et inorganiques. Leur usage industriel reste toutefois limité pour des raisons financières mais également par un manque de connaissances fondamentales, lié à une importante diversité de liquides ioniques.

Qu'il s'agisse d'une utilisation du liquide ionique comme solvant dans les opérations d'extraction, ou en tant que milieu réactionnel dans la synthèse pharmaceutique, ou comme principe actif lui-même, la connaissance de ses propriétés physiques et son comportement de phase en présence d'autres solvants, tel que le dioxyde de carbone, est essentielle dans la détermination des conditions d'exploitation appropriées. Une fois disponibles ces données sont très utiles pour le développement de modèle à des fins de prédiction ou de corrélation. La représentation la plus évidente des équilibres de phase est l'utilisation des équations d'état.

Cependant, les équations d'état, cubiques ou complexes, nécessitent les propriétés des corps purs, que très souvent, ne sont pas disponibles dans la littérature pour les LIs. En absence de ces propriétés, des méthodes de contribution de groupes sont d'habitude utilisées pour estimer ces propriétés engendrant ainsi des incertitudes supplémentaires dans l'utilisation de ces équations.

En raison de ces limites inhérentes des équations d'état, d'autres méthodes de modélisation peuvent être envisagées. Parmi ces alternatives, on cite les corrélations empiriques qui sont simples est très souvent efficaces, et les réseaux de neurones artificiels qui sont par contre complexes, mais très robustes dans la description des variations non linéaires entre les variables, et présentent aujourd'hui un moyen de modélisation des données très utiles dans plusieurs disciplines.

L'objectif de ce travail, est une contribution à la modélisation neuronale et la comparaison avec les corrélations empirique par l'utilisation des données expérimentales, de solubilités de dioxyde de carbone dans différents LIs, collectées à partir de la littérature.

Ce mémoire est divisé en 3 chapitres principaux :

I- Nous présenterons tout d'abord dans le premier chapitre des généralités sur les liquides ioniques et les fluides supercritiques.

II- Le second chapitre concerne la modélisation de solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques.

III- Le dernier chapitre est consacré aux résultats et interprétation

IV- Enfin, on terminera par une conclusion générale et perspective.

Chapitre I

Généralité sur les liquides ioniques et fluides supercritiques

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES LIQUIDES IONIQUES ET LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

Ce premier chapitre bibliographique est divisé en deux parties. La première partie est une ***synthèse bibliographique sur les liquides ioniques***, consacré à leur définition, leur historique, leur synthèse, leurs importantes propriétés physico-chimiques et leurs applications dans l'industrie, particulièrement dans les procédés de séparation.

La seconde partie de cette section bibliographique est consacrée aux ***fluides supercritiques*** et en particulier au ***dioxyde de carbone (CO_2) supercritique***. Un historique des fluides supercritiques est proposé, suivi de la présentation de leurs propriétés. Ensuite, les propriétés physico-chimiques de ces fluides sont présentées, puis le cas du CO_2 supercritique est introduit avec les applications possibles.

I.A .LES LIQUIDES IONIQUES :

Les liquides ioniques sont des sels et présentent une pression de vapeur négligeable. Ainsi, ils ne peuvent pas contribuer à la pollution de l'air. Plusieurs travaux ont portés sur leur utilisation comme solvants pour les réactions et leur potentiel comme des catalyseurs de phase de transfert. Par ailleurs, ils sont connus par leurs bonnes propriétés en transfert thermique et leurs hautes conductivités. Leur stabilité, leur large gamme de liquides et leurs bonnes propriétés de solvatation pour les composés polaires et non polaires, les rendent intéressants comme des solvants dans les séparations et les réactions chimiques. Leurs propriétés physiques sont réglables par la sélection de cation, anion et substituant *(Belvèze L. S. 2004)*. Ils présentent une stabilité thermique élevée et sont relativement peu couteux et faciles à synthétiser. *(Revelli A. L. 2010)*

Après avoir présenté la définition des liquides ioniques, leur synthèse, leurs avantages et la relation entre leurs structures chimiques et leurs propriétés thermodynamiques, ce chapitre traitera les applications possibles concernantes aux liquides ioniques.

I.A.1 Définition :

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des fondus par une température de fusion inférieure à 100 °C *(Revelli A. L. 2010)*, (la limite 100 °C n'a de pertinence que du point de vue historique. Elle provient de la volonté originale de

recherche des sels qui seraient liquides lors du chauffage à l'aide d'un bain marie. Arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition d'eau). *(Dunod P. 2010)*. La plupart d'entre eux sont liquides à la température ambiante. *(Revelli A. L. 2010)*

Les liquides ioniques sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses *(Revelli A. L. 2010)*. A l'heure actuelle, les liquides ioniques les plus utilisés ont une structure composée de cations centrés sur l'azote (tétraalkylammonium, alkylpyridinium, alkylimidazolium), le phosphore (phosphonium), ou le soufre (sulfonium). Les anions ont la plus grande diversité structurale peut être trouvée et sont régulièrement employés comme des ions halogénures, acétate, trifluoroacétate, triflate, bitrifilimide, alkylsulfate, sulfonate, tetrafluoroborate, tétraarylborate, hexafluorophosphate, etc.... *(Dunod P. 2010)*.

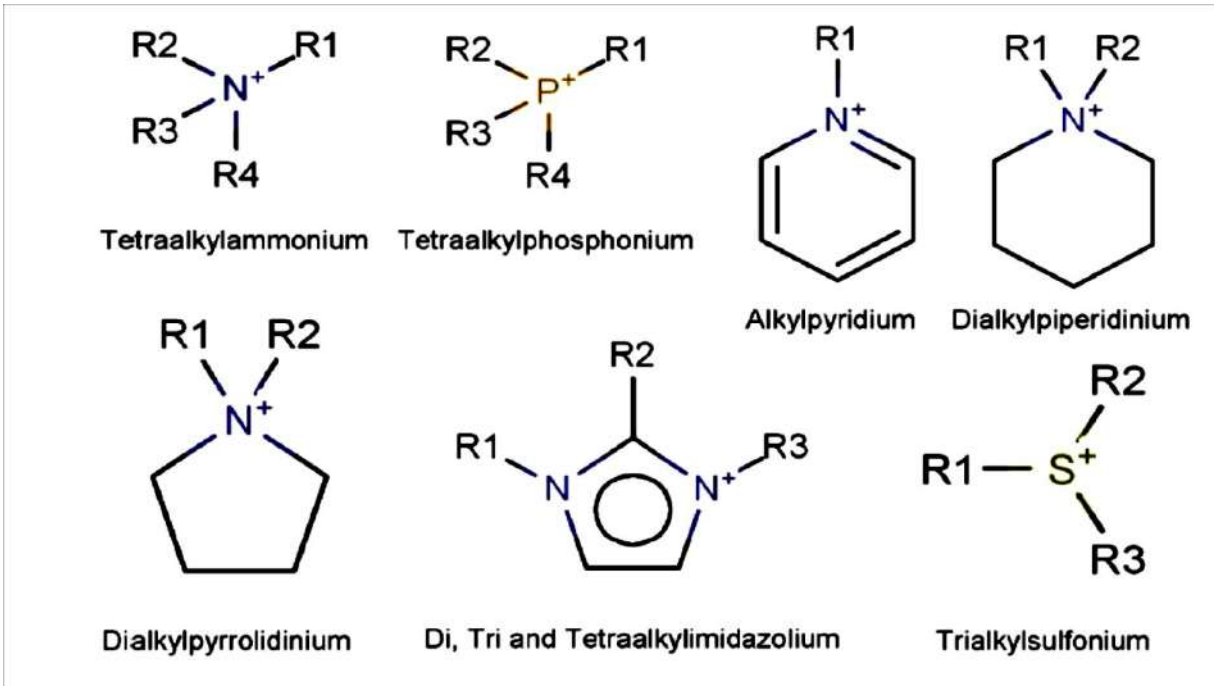


Figure I.A.1 : *Cations des liquides ioniques (Dunod P. 2010).*

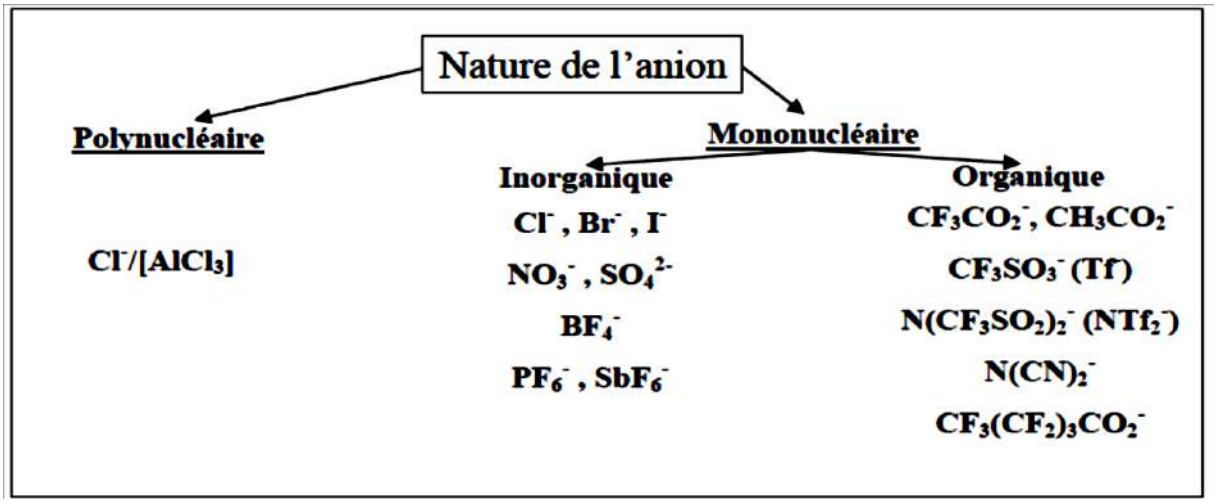


Figure I.A.2: *Anions des liquides ioniques (Bouafia H. , 2013)*

- **Nomenclature et acronymes des liquides ioniques:**

A titre d'exemple, la dénomination des cations imidazolium ($R_1R_2R_3$-imidazolium) est présentée dans le tableau (I.A.1) suivant:

Tableau I.A.1: *Nomenclature utilisée pour la dénomination des liquides ioniques (Revelli A. L. 2010)*

Noms des cations	R_1	R_2	R_3	acronymes
1,3- diméthylimidazolium	CH_3	CH_3	H	DMIM
1-éthyl-3-méthylimidazolium	C_2H_5	CH_3	H	EMIM
1-butyl-3-méthylimidazolium	C_4H_9	CH_3	H	BMIM
1-héxyl-3-méthylimidazolium	C_6H_{13}	CH_3	H	HMIM
1-octyl-3-méthylimidazolium	C_8H_{17}	CH_3	H	OMIM

Les anions bis(trifluorométhylsulfonyl) imide, dicyanamide ($N(CN)_2$), trifluorométhylsulfonate et tri(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate seront respectivement désignés par NTf_2, DCA, TfO et eFAP

I.A.2 Historique:

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, fut synthétisé en 1914 durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs *(Revelli A. L. 2010)*. A cette époque, les scientifiques portaient peu d'intérêt à cette découverte et ce n'est que quarante ans plus tard que le premier brevet faisant apparaitre les LIs fut déposé. En effet HURLEY et al. ont mis au point la première synthèse de LIs à base d'anions choloraluminate permettant

l'électrodéposition à basse température de l'aluminium *(Revelli A. L. 2010)*. Les choloraluminates constituent la première génération de LIs. Durant les années 1970 et 1980, ces LIs ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Ce fut une importante avancée, cependant les liquides basés sur des choloraluminates, qu'ils soient constitués de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent. Une étape supplémentaire fut de préparer des LIs stables à l'air, qui soient simples à préparer et sans précautions particulière. *(Revelli A. L. 2010).*

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux liquides ioniques prit son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. Très rapidement, de nombreux liquides ioniques dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés, en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion, toutes les combinaisons apparaissant comme possibles. Il existe de ce fait un très grand nombre de liquides ioniques à partir de la famille des dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, etc.) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. Une constante toutefois : la tension de vapeur reste extrêmement faible comparée à l'ensemble des solvants organiques. Il est alors apparu que l'intérêt de ces liquides ioniques allait bien au-delà de la fabrication de batteries thermiques et qu'ils ouvraient de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation, de l'électrométallurgie, des procédés métallurgiques et des matériaux. *(Moutiers G.et Billard I. 2011)*

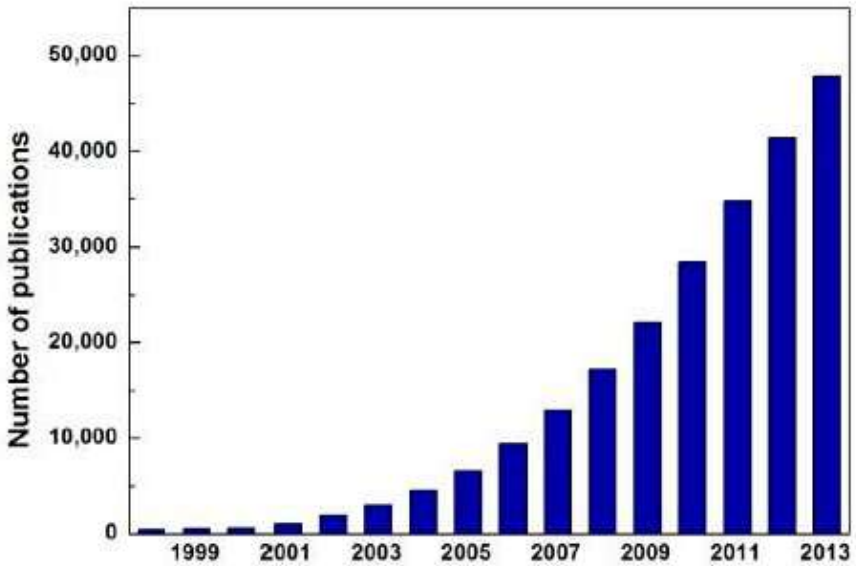


Figure I.A.3 : *Evolution du nombre de publications par an portant sur les liquides ioniques (Park et al. 2014)*

I.A.3 Synthèse et purification :

I.A.3.1 Synthèse :

Dans la littérature, on peut trouver de nombreux exemples de synthèse de Lis *(Belvèze L. S. 2004)*. La diversité des anions s'explique essentiellement par les méthodes de synthèse des sels d'onium (liquides ioniques). La modification d'onium intervient généralement dans la dernière étape et peut être facilement adaptée. En revanche les cations sont pour la plupart synthétisés par quaternarisation d'un hétéroatome portant un doublet non liant (azote, phosphore, soufre). Le cœur central du cation et donc souvent le même. En revanche la diversité des chaines qui peuvent être accrochées est bien plus grande, puisqu'à part les alkylsulfates et les alkylsufonates, les anions sont le plus structurellement figés.*(Dunod P. 2010)*.

I.A.3.1.1 Formation des cations :

La méthode la plus utilisée pour la synthèse des cations est donc l'alkylation d'un atome possédant un doublet non liant. Les exemples suivants seront développés dans le cas de l'atome d'azote, le plus répandu, mais les mêmes stratégies sont applicables pour les autres hétéroatomes *(Dunod P. 2010)*.

Ainsi en présence d'halogénoalcanes au reflux de l'acetonitrile, les amines sont transformées en sels d'ammonium possédant un contre anion halogénures. Ainsi il est possible d'obtenir des sels d'onium tels que le chlorure de butylméthylimidazolium [BMIM][Cl], le bromure de butylpyridinium [C_4Py][Br], et encore l'iodure de triiméthylbutylammonium [N_{1114}][I] *(Dunod P. 2010)* .

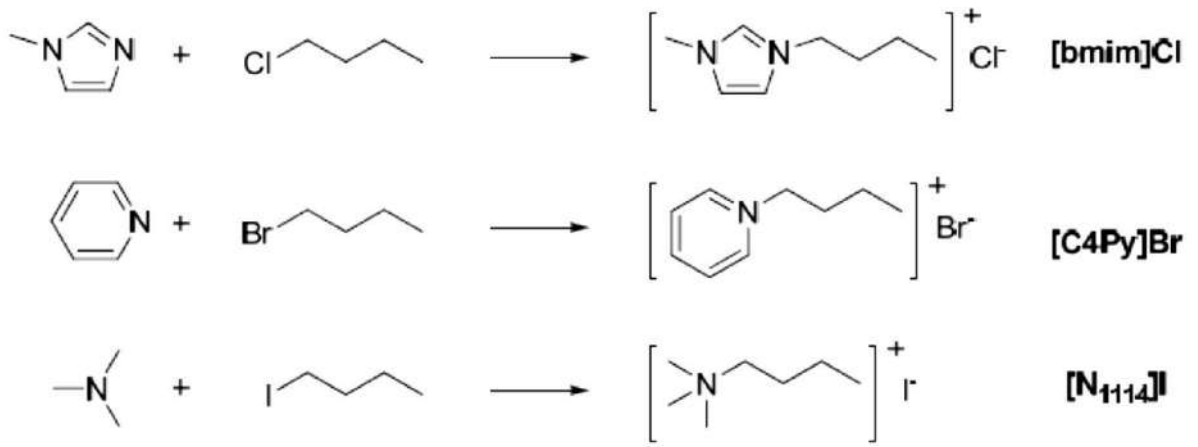


Figure I.A.4 : *Synthèse par alkylation d'halogénure d'onium (Dunod P. 2010).*

D'autres agents d'alkylations peuvent également être utilisés aux mêmes fins. Ainsi les triflates d'alkyles, les sulfates de diméthyle et de diéthyle, le carbonate de diméthyle, les tosylates d'alkyles peuvent conduire à d'autres sels d'onium. Lors de ces préparations, la présence d'halogénure est à éviter, même à l'état de traces, ce qui peut avoir une importance cruciale en fonction de l'application. Dans ce cas les réactions sont exothermiques et nécessitent un contrôle de refroidissement de la température du milieu afin d'éviter l'emballement de la réaction. Dans le cas de carbonates de diméthyle le produit obtenu n'est pas instable et doit être mis en réaction avec un sel d'ammonium. Ainsi, après dégagement de CO_2 et de NH_3, le sel d'onium correspondant à l'ammonium choisi est obtenu (figure I.A.5) *(Dunod P. 2010)*.

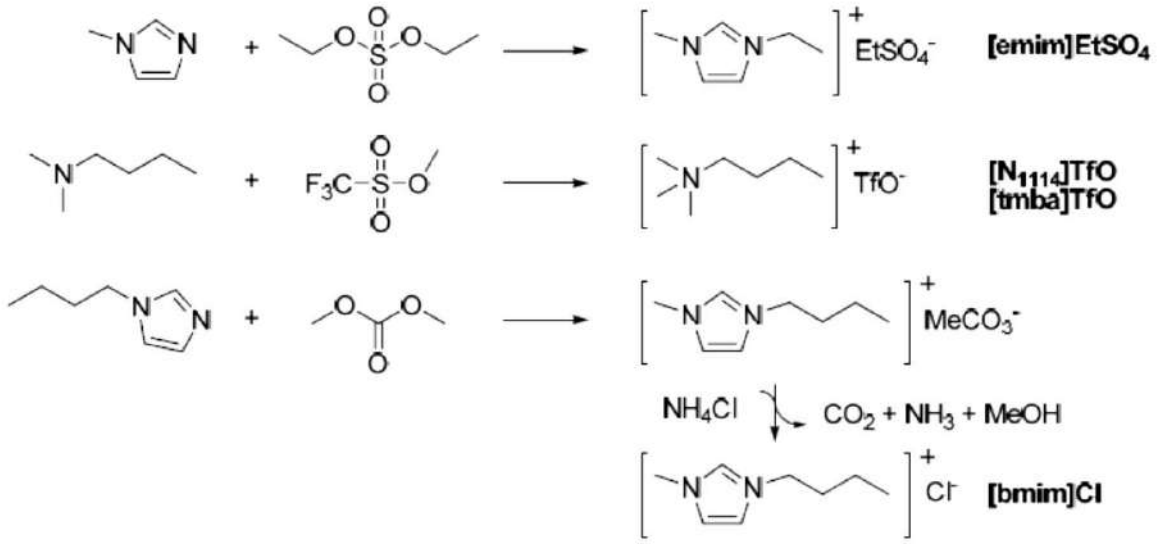


Figure I.A.5 : *Synthèse de sels d'onium sans halogénures (Dunod P. 2010).*

Ainsi, ces différentes méthodes permettent une grande variété de sels d'onium portant des ions le plus souvent hydrophiles. En revanche, la plupart de ces composés sont des solides à température ambiante car les ions sont petits et s'organisent facilement à l'intérieur d'un réseau tridimensionnel cristallin. Il est donc apparu nécessaire de développer des méthodes permettant de changer des ions à partir de ces sels, plus particulièrement des halogénures d'onium, faciles d'accès et peu chers. *(Dunod P. 2010)*

I.A.3.1.2 Modification des anions :

La méthode la plus simple et la plus efficace pour modifier l'anion de sel d'onium repose sur un échange entre celui-ci et un sel d'ion alcalin ou alcalino-terreux. Dès lors, les ions vont s'associer par affinité relative selon la règle de la théorie HSAB et les propriétés de solubilité. Ainsi l'ajout d'une solution aqueuse saturée N,N-bitriflimidure de lithium dans une solution saturée de chlorure de butylméthylimidazolium conduit à la démixtion d'une phase liquide, constituée exclusivement de [bmim][NTf_2]. Le chlorure de lithium reste en solution dans

l'eau. Cette méthode est particulièrement efficace lorsque les espèces mises en jeu ont des propriétés physico-chimiques très différentes. *(Dunod P. 2010)*

En revanche, comme cette réaction est en équilibre, pour réaliser un échange avec l'anion structurellement assez proche, il faut déplacer l'équilibre dans le sens de formation des produits en ajoutant un large excès d'un des réactifs ou en éliminant petit à petit l'un des deux produits formés. Il est ainsi possible de déplacer les équilibres en formant des précipités à l'aide d'un sel d'argent ou en formant des gaz à l'aide d'acide fort. *(Dunod P. 2010).*

Dans le cas des acides, il faut que l'acide introduit soit plus fort que l'acide produit. Par exemple pour déplacer un chlorure, il est possible d'utiliser l'acide triflique, triflimidique, tetrafluoroborique ou hexafluorophosphorique. En revanche, l'ajout d'acide acétique (pKa=4.8) ou fluorhydrique (pKa=7) ne conduiront pas aux acétates ou fluorures correspondants. *(Dunod P. 2010).*

Une autre méthode permettant d'obtenir des sels d'onium originaux est l'emploi des résines échangeuses d'ions. Malgré la grande efficacité de cette méthode les résines restent couteuses et leur emploi sera réservé à des cas bien particuliers. *(Dunod P. 2010).*

Il est également possible de réaliser des réactions directement sur les anions sans procéder à un échange. Ainsi, des complexes peu coordinants peuvent être formé en ajoutant une quantité stoechiométrique d'acide de Lewis. *(Dunod P. 2010).*

Des sels d'onium portant des groupements ferrates ($FeCl_4^-$), stannates ($SnCl_3^-$), aluminates ($AlCl_4^-$) sont alors obtenus. Sensible à l'eau ces sels d'onium peuvent néanmoins être attractifs pour des réactions nécessitant l'ajout d'acide de Lewis (Friedel-Crafts) car les ates complexes se décomplexent transitoirement. *(Dunod P. 2010).*

Finalement, le dernier type de réaction possible concerne les ions éthyl- et méthyl-sulfates dont la réaction avec d'autres alcools réalise la transesterification pour conduire aux sulfates avec des longues chaines alkyles. Ces composés sont alors beaucoup plus hydrophobes. *(Dunod P. 2010).*

En fin, en combinant toutes ces méthodes il est possible de choisir à volonté l'anion et le cation désiré. De cette manière, en prenant simplement parmi la quinzaine de cation et la vingtaine d'anions communément utilisés, plus de 300 solvants peuvent être préparés possédant une diversité des propriétés physico-chimiques incroyables. *(Dunod P. 2010)*

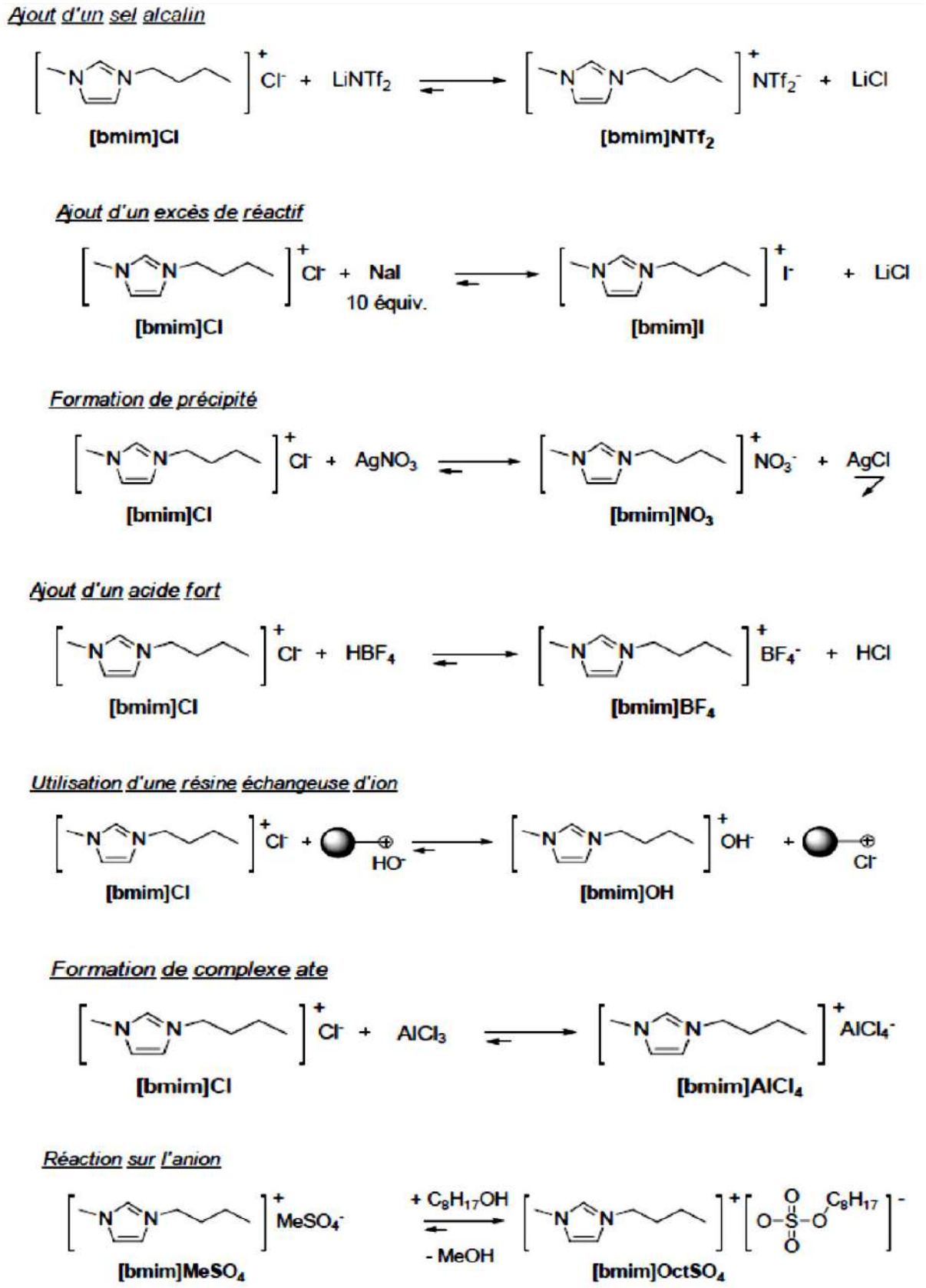


Figure I.A.6 : *Modification de l'anion des sels d'onium (Dunod P. 2010).*

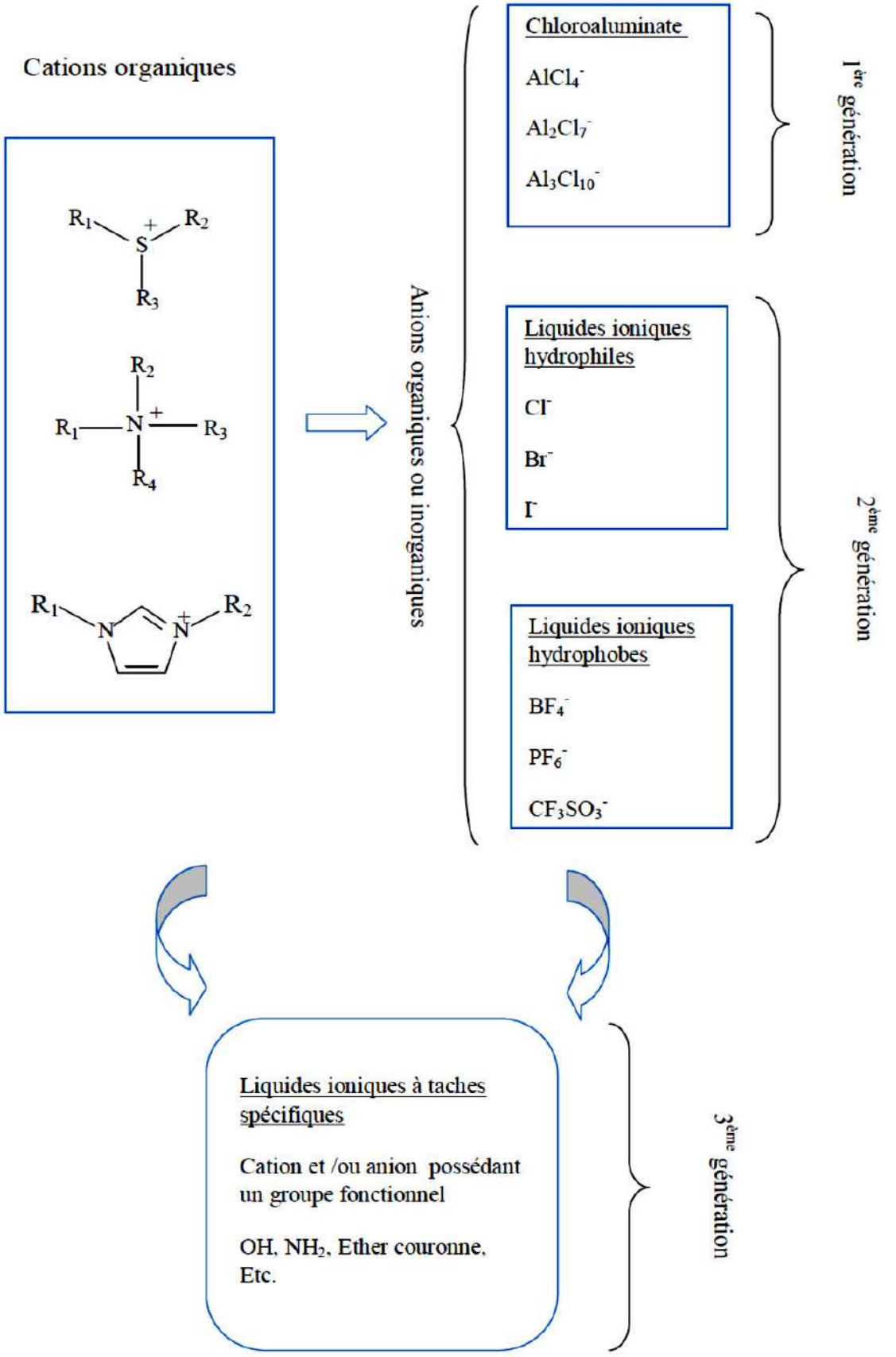


Figure I.A.7: *Différentes classes de liquides ioniques. (Guezzen B., 2014)*

I.A.3.2 Purification :

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut grandement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs. Le schéma réactionnel qui régit la synthèse des liquides ioniques indique la présence possible de plusieurs sortes d'impuretés : les réactifs organiques de départ (alkylimidazole), l'eau et les ions halogénures. *(Revelli A. L. 2010)*

Les impuretés volatiles peuvent théoriquement être facilement éliminées du liquide ionique non volatil par évaporation mais ce procédé peut être lent. Les facteurs qui influencent la durée nécessaire pour l'élimination de toutes les substances volatiles sont leur quantité, leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide ionique et la viscosité du liquide ionique. En particulier, les alkylimidazole sont des composés difficiles à éliminer même à haute température et sous pression réduite en raison de leurs températures d'ébullition élevées (par exemple, le méthylimidazole $T_{ébullition}$ = 198 °C) et des fortes interactions avec le liquide ionique. La purification par distillation ne peut être envisagée que sous des conditions de températures élevées et sous un vide très poussé. *(Revelli A. L. 2010).*

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl-Fischer, par spectroscopie infrarouge, par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être également quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique, ou par électrophorèse capillaire. La présence des alkylimidazoles, réactifs de départ, peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre. *(Revelli A. L. 2010).*

I.A.4 Les avantage :

Les liquides ioniques présentent :

- Un point de fusion variable en fonction des ions choisis**.**
- Une viscosité modulable (similaire à de l'huile d'olive).
- Une grande stabilité thermique (stables à haute température jusqu'à 200 °C ou 400 °C suivant certains).
- Une grande stabilité chimique.
- Une faible pression de vapeur saturante.
- Non volatils (pas de diffusion dans l'atmosphère de COV).

- Une large fenêtre électrochimique.
- Une polarité modulable (comprise entre l'acétonitrile et l'eau).
- Ininflammables (moins de contraintes pour la manipulation et le stockage).
- Hydrophiles et hydrophobes.
- Bons conducteurs.
- Mécaniquement stables vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène.
- Grand pouvoir de solvatation.
- Meilleur rendement suivant les réactions.
- Meilleure sélectivité en diminuant les produits secondaires suivant les réactions.
- Une solubilité adaptable. (Revelli A. L et al.2009)

I.A.5 Relation structure chimique-propriétés physico-chimiques :

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications.

De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou de cation est un atout majeur. *(Revelli A. L. 2010).*

Les premiers travaux sur les propriétés des LIs purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés physico-chimiques. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et les halogénures peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité. *(Revelli A. L. 2010).*

I.A.5.1 Point de fusion :

Un sel fondu est défini comme liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 °C. La température de fusion est influencée par la distribution de charge sur les ions, les capacités des liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de VAN DER WAALS. Il existe une grande incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion des liquides ioniques issus de la littérature, car certains liquides ioniques présentent la propriété d'être surfondus, c'est-à-dire, qu'ils possèdent une plage de température dans laquelle ils

passent par une phase cristalline vitreuse. En effet, le point de fusion de certains liquides ioniques peut fortement varier selon qu'ils soient chauffés ou qu'ils soient refroidis. L'état surfondu est une caractéristique associée à des nombreux liquides ioniques à base de cations imidazolium. Pour exemple, la littérature indique que les cations imidazolium combinés avec les anions NTf_2 sont généralement des liquides au-dessus de -30 °C à -50 °C, mais ils deviennent très visqueux jusqu'à l'état vitreux sans que l'on puisse observer leur point de fusion. *(Revelli A. L. 2010).*

Le point de fusion des LIs diminue lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants de cation imidazolium. La longueur de la chaine alkyl greffée sur le cation a une grande influence sur leur point de fusion. En règle générale, la valeur du point de fusion diminue lorsque la longueur de la chaine d'alkyl augmente. *(Revelli A. L. 2010).*

L'effet de l'anion sur le point de fusion (tableau I.A.2) est plus difficile à expliquer. Dans le cas des LIs à base de cations imidazolium combinés à des anions TfO^- et NTf_2^-, les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction par liaisons hydrogène. *(Revelli A. L. 2010).*

Tableau I.A.2: *Valeurs de température de fusion de certains liquides ioniques (Moutiers G.et Billard I. 2011)*

Liquides ioniques	**T fusion (°C)**
[Emim][Cl]	87 89 (sec)
[Emim][BF4]	15 11 (sec)
[Emim][PF6]	61 (sec)
[Emim][NTf2]	– 16 – 15 (sec)
[Bmim][Cl]	41 (sec) 65
[Bmim][NTf2]	16
[N(n-C4)4][NTf2]	96
$[N(n\text{-}C_6)(C_2)_3][NTf_2]$	20
$h[N(n\text{-}C_6)(\ n\text{-}C_4)_4][NTf_2]$	26

L'indication (sec) signifie que le liquide a été séché.

I.A.5.2 Stabilité thermique:

La température maximale d'utilisation des LIs est fixée par sa température de décomposition. Généralement les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations d'ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C. La stabilité thermique pour un

liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion (tableau A.I.3). Ainsi les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : BF_6^- >NTf_2^-> BF_4^- > I^- > Br^- > Cl^- . *(Revelli A. L. 2010)*

La présence d'impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition *(Revelli A. L. 2010).*

Tableau I.A.3: *Valeurs de température de décomposition de certains liquides ioniques (Moutiers G.et Billard I. 2011)*

Liquides ioniques	T décomposition (°C)
[Emim][Cl]	285 (sec)
[Emim][BF4]	391
[Emim][NTf2]	417 455 (sec)
[Bmim][Cl]	254 (sec)
[Bmim][BF4]	403 (sec)
[Bmim][PF6]	349
[Bmim][NTf2]	439 (sec) 400
[Hmim][Cl]	253 (sec)
[Hmim][PF6]	417
[Omim][Cl]	243 (sec)

L'indication (sec) signifie que le liquide a été séché.

I.A.5.3 Densité:

La majorité des LIs sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm-3. Dans le cas des LIs ioniques akylimidazolium, la densité diminue lorsque la longueur de la chaine alkyl augmente. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraine une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec une augmentation de la masse molaire de l'anion Cl^- < $BF4^-$ < $CF3CO2^-$ < $NTf2^-$. Tous ces effets semblent reliés à l'encombrement du cation et de l'anion. La présence d'impuretés comme l'eau ou les halogénures entraine une diminution de la densité *(Revelli A. L. 2010)*. Le tableau (I.4) indique les valeurs de densité de quelques liquides ioniques.

Tableau I.A.4: *Valeurs de densités de quelques liquides ioniques (Moutiers G.et Billard I. 2011)*

Liquides ioniques	Densité à T = 25 °C
[Emim][BF4]	1,28 1,24 (22 °C) (sec)
[Emim][NTf2]	1,52
[Emim][CF_3CO_2]	1,285
[Emim][CF_3SO_3]	1,39
[Bmim][Cl]	1,08
[Bmim][PF6]	1,37 1,36 (sec)
[Bmim][NTf2]	1,44
[Bmim][CF_3CO_2]	1,21
[Bmim][CF_3SO_3]	1,29
[Hmim][PF6]	1,29 1,31 (sec)
[Hmim][NTf2]	1,37
[Omim][BF4]	1,08
[Omim][PF6]	1,37 1,24 (sec)
[Omim][NTf2]	1,32
[$N(n\text{-}C_6)(C_1)_3$][NTf_2]	1,33 (20 °C)
[$N(n\text{-}C_6)(C_2)_3$][NTf_2]	1,27 (20 °C)
[$N(n\text{-}C_6)(n\text{-}C_4)_3$][$NTf_2$]	1,15 (20 °C)
[$N(n\text{-}C_8)(C_1)_3$][NTf_2]	1,27 (20 °C)
[$N(n\text{-}C_8)(C_2)_3$][NTf_2]	1,25 (20 °C)
[$N(n\text{-}C_8)(n\text{-}C_4)_3$][$NTf_2$]	1,12 (20 °C)

La notation (sec) indique que la densité a été mesurée sur un liquide ionique séché.

I.A.5.4 Viscosité:

La viscosité des LIs est généralement deux à trois fois supérieure à celle des solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des LIs de type 1,3 dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. A titre de comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25 °C sont respectivement : 0.89, 16.1 et 934 mPa.s**.** *(Revelli A. L. 2010).*

La viscosité des LIs est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de VAN DER WAALS. L'augmentation de la longueur de la chaine alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due aux interactions de VAN DER WAALS plus fortes. Pour un même cation, la viscosité évolue dans le sens : Cl- > PF6- > BF4- > NTf2- . La délocalisation de la charge sur l'anion dans le cas des LIs constitués de l'anion NTf2- semble favoriser une viscosité plus faible par l'affaiblissement des liaisons hydrogène avec le cation. Récemment, une synthèse d'une nouvelle famille de LIs

constitués de l'anion dicyanamide DCA^- *(Revelli A. L. 2010).* Le liquide ionique [EMIM][DCA] présente une viscosité à 25 °C, de 21 mPa.s, permettant son utilisation dans des procédés. *(Revelli A. L. 2010).*

La viscosité des liquides (tableau I.A.5) est donc modulable mais reste toujours élevées. Ce facteur doit être pris en compte dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres, etc.) *(Revelli A. L. 2010).*

Tableau I.A.5: *Viscosité de quelques liquides ioniques (Moutiers G.et Billard I. 2011)*

Liquide ionique	Viscosité (cP)
[Emim][NTf2]	25
[Emim][BF4]	66,5 (20 °C) 37,7 (22 °C)
[Emim][CH_3CO_2]	160 (20 °C)
[Emim][CF_3CO_2]	35 (20 °C)
[Emim][CF_3SO_3]	45 (20 °C)
[Bmim][I]	1110 (sec) (25 °C)
[Bmim][BF4]	219 (sec) (25 °C)
[Bmim][PF6]	207 (sec) (25 °C) 450 (sec) (25 °C) ≈ 275 (25 °C)
[Bmim][NTf2]	52 (20 °C) 69 (sec) (25 °C) ≈ 42 (25 °C)
[Bmim][CF_3CO_2]	73 (20 °C)
[Bmim][CF_3SO_3]	90 (20 °C)
[Hmim][NTf_2]	≈ 60 (25 °C)
[Hmim][PF_6]	≈ 410 (25 °C) 585 (sec) (25 °C)

La notation (sec) indique que la viscosité a été mesurée sur un liquide ionique séché.

I.A.5.5 Volatilité:

Les liquides ioniques sont des solvants dont la pression de vapeur saturante est négligeable à température ambiante. Cela permet de les recycler facilement en distillant les autres produits directement à partir du mélange. Cependant cette pression de vapeur saturante est négligeable, et non nulle. Ainsi, dans certains cas précis, il est possible de séparer des liquides ioniques par distillation fractionnée à très faible pression et très haute température. Ces cas sont extrêmement rares et la majorité des liquides ioniques se dégradent au chauffage avant de pouvoir être distillé. *(Dunod P. 2010)*

I.A.5.6 Toxicité et biodégradabilité:

La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue bien que, récemment, des études ont été entreprises afin d'évaluer les propriétés toxicologiques. *(Revelli A. L. 2010)*

La toxicité des LIs constitués du cation alkylimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaine alkyle *(Revelli A. L. 2010)*. Le caractère toxique des LIs est relié à leur hydrophobicité *(Quijano G. et al 2010).* L'introduction d'une chaine polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridinium semblent être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium *(Revelli A. L. 2010)*. L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion $NTf2^-$ ont un impact toxicologique sur l'environnement. *(Revelli A. L. 2010)*

La toxicité potentielle des LIs avec les microorganismes est une issue importante et particulière pour les applications biotechnologiques *(Quijano G. et al 2010)*. D'après le tableau I.A.6, on conclut que les LIs ont des effets toxiques sur quelques microorganismes.

Tableau I.A.6: *Toxicité des LIs avec les microorganismes de quelques applications biotechnologiques intéressées (Quijano G. et al 2010).*

Liquide ionique	IC_{50} (% v/v)	Microorganisme	Indicateur de toxicité	Temps exposé (h)
[Bmim][PF_6]	5	Lactobacillus rhamnosus	Inhibition de la production d'acide lactique	48
	0.5	Escherichia coli	Inhibition augmentée	8
	13	Klebsiella pneumoniae	Inhibition augmentée	24
[Bmim][NTf_2]	20	Saccharomyces cerevisiae	Inhibition augmentée	80
[Bmim][BF_4]	7	Photobacterium Phosphoreum	Inhibition d'émission de lumière	0.25
	15	Proteus vulgaris	Inhibition augmentée	24
[Hmim][PF_6]	15	Candida albicans	Inhibition augmentée	48
	15	Escherichia coli	Inhibition augmentée	24
[Hmim][BF_4]	16	Klebsiella pneumoniae	Inhibition augmentée	24
	16	Pseudomonas aeruginosa	Inhibition augmentée	24
[Omim][PF_6]	20	Saccharomyces cerevisiae	Inhibition augmentée	80
[Dmim][PF_6]	20	Saccharomyces cerevisiae	Inhibition augmentée	80

IC_{50}: concentration inhibitoire à laquelle la croissance, la viabilité ou le métabolisme de cellule est inhibé à 50 % relative au un control défavorisé de LI.

- **La biodégradabilité :**

La non-biodégradabilité des LIs est une caractéristique nécessaire pendant les procédés biotechnologiques. C'est important spécialement quand le solvant est couteux et doit être réutilisé comme les LIs. Comme il est présenté dans le (tableau A.I.7), dans la plus part des cas les LIs ne sont pas biodégradables même en utilisant des sédiments activés (activated sludge). *(Quijano G. et al 2010)*

Tableau I.A.7: *la biodégradabilité de quelques liquides ioniques (Quijano G. et al 2010).*

Liquide ionique	Microorganisme utilisé	Test[a]	Température (°C)	Temps d'expérience (jour)	biodégradable
[Bmim][PF_6]	sédiment activé	DBO	20	10	Non
	sédiment activé	Sturm test	20	28	Non
	sédiment activé	DBO	20	28	Non
	Fusarium sp	Mesure directe de concentration des LIs	30	28	Oui
[Bmim][Tf_2N]	sédiment activé	DBO	20	28	Non
[Bmim][BF_4]	sédiment activé	DBO	20	28	Non
[BMpy][Br]	sédiment activé	Mesure directe de concentration des LIs	25	28	Oui
[Bmim][BF_4]	Microorganisms de sol indigène	Sturm test[b]	25	180	Oui[c]
[Bmim][PF_6]	sédiment activé	DBO			Non

[a] tous les tests ont été réalisés aux conditions aerobiques.
[b] non microorganismes additionnels ont été ajoutés au le système hors de sol indigène.
[c] seulement deux atomes de carbone de la chaine alkyle ont été biodégradés.
Sédiment activé (activated sludge): flacon fermé inoculé avec les microorganismes des eaux polluées.
DBO: Demande Biochimique en Oxygène.
Sturm test : basé sur la production de CO_2 après l'inoculation avec le sédiment activé.

I.A.5.7 Conductivité :

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques. Dans le cas des liquides ioniques, elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique (tableau I.A.8). D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros *(Moutiers G.et Billard I. 2011)* :

imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium

En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité est controversée. Par ailleurs, la conductivité ionique apparaît fortement corrélée à la viscosité. Enfin la conductivité augmente avec la température et ces variations peuvent suivre une loi d'Arrhenius mais ceci est loin d'être toujours vérifié. Ainsi, selon les auteurs, [Bmim][BF4] suit ou ne suit pas une loi d'Arrhenius. *(Moutiers G.et Billard I. 2011)*

Dans ce dernier cas, la loi de Vogel-Tammam-Fulcher est employée avec succès. *(Moutiers G.et Billard I. 2011)*

La conductivité sera d'autant plus importante que la dissociation entre le cation et l'anion sera plus marquée (tableau I.A.8). Ce sont donc les liquides ioniques possédant les interactions intermoléculaires les plus faibles qui seront les plus conducteurs. *(Moutiers G.et Billard I. 2011)*

Tableau I.A.8: *Conductivité de divers sels de dialkilmidazolium (Moutiers G.et Billard I. 2011)*

Liquide ionique	**Conductivité ($mS.cm^{-1}$)**
[Emim][BF_4]	13
[Emim][PF_6]	5,2
[Emim][CH_3CO_2]	2,8
[Emim][CF_3CO_2]	9,6
[Emim][CH_3SO_3]	2,7
[Emim][CF_3SO_3]	9,2 8,6
[Emim][NTf_2]	8,4 8,8
[Bmim][PF_6]	1,8
[Bmim][CF_3CO_2]	3,2
[Bmim][CF_3SO_2]	3,7
[Bmim][NTf_2]	3,9
[iBmim][NTf_2]	2,6
[Mmim][CF_3CO_2]	7,4
[Mmim][CF_3SO_2]	7,5
[Mmim][NTf_2]	8,5
[Bmim][CF_3CO_2]	2,5
[Bmim][CH_3SO_3]	0,55
[Bmim][NTf_2]	4,1

I.A.5.8 Solubilité:

Les LI possèdent un grand pouvoir solvatant, qui leur permet de solubiliser une large gamme de composés organiques, inorganiques et également organométalliques, et sont liquides dans une large gamme de température. Ces deux dernières propriétés permettent de les envisager facilement comme solvants de réaction.

I.A.5.8.1 Solubilité avec l'eau:

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre important dans l'étude de leurs propriétés de solvatation. La majorité des résultats relatifs à la miscibilité des liquides ioniques dans l'eau concerne les sels à base de N,N-dialkylimidazolium. La solubilité de ces liquides ioniques dans l'eau dépend de la nature de l'anion et de la longueur de la chaine alkyle portée par le cation imidazolium. (Le tableau I.A.9) donne qualitativement la solubilité de quelques liquides ioniques dans l'eau et certains solvants organiques. *(Revelli A. L. 2010)*

Tableau I.A.9 : *Miscibilité des liquides ioniques dans l'eau et dans d'autres solvants (Revelli A. L. 2010)*

(M : Miscible ; I : Immiscible)

Liquide ionique		**solvant**				
		Eau	**Méthanol**	**Acétonitrile**	**Acétone**	**n-Héxane**
EMIM	**PF_6**	M	M		M	I
	CH_3SO_3	M		M	M	
	CF_3SO_3	I				
	$(CF_3SO_2)_2N$	I	M	M		
BMIM	**Cl**	M				
	I	M				
	PF_6	I	M		M	I
	BF_4	M	M	M	I	I
	CH_3SO_3	M		M	M	
	CF_3SO_3	I	M	M		
	$(CF_3SO_2)_2N$	I	M	M		

Les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber l'eau contenue dans l'atmosphère. Les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l'état 'libre' en interaction par liaisons hydrogènes avec les anions pour des concentrations comprises entre 0.2 et 1.10-3 mol.L-1 *(Revelli A. L. 2010).* La force des liaisons hydrogènes entre l'anion et l'eau augmente suivant l'ordre *(Revelli A. L. 2010)*:

PF6 < BF4 < NTf2 < TfO < NO3 *(Revelli A. L. 2010)*

Le tableau I.A.10 regroupe quelques miscibilités de systèmes LI/eau. De façon générale, les LI basés sur les anions halogénure, éthanoate, nitrate ou trifluoroacétate sont totalement miscibles dans l'eau, tandis que ceux contenant les ions PF6 ou NTf2 sont insolubles dans l'eau (quoique plus ou moins hygroscopiques) ; enfin, si la chaîne alkyle est

inférieure à 4 carbones, les LIs contenant les ions BF4 et CF3SO3 sont miscibles à l'eau mais ils forment des systèmes biphasiques pour n > 4. *(Moutiers G.et Billard I. 2011)*

Tableau I.A.10: *Miscibilités eau/LI. Les pourcentages sont donnés en masse ((Moutiers G.et Billard I. 2011)*

Liquide ionique	LI dans H_2O	H_2O dans LI
[Bmim][PF_6]	0.57 $g.L^{-1}$ 2.4 % (T = 30° C)	2.67 % (T = 30° C) 12.1 %
[Bmim][BF_4]		25.2 % en masse
[Omim][PF_6]	0.22 $g.L^{-1}$	
[Omim][BF_4]	0.30 $g.L^{-1}$	

I.A.5.8.2 Solubilité dans des solvants organiques:

En règle générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les LI qu'ils sont polaires. Les LI sont donc miscibles avec les alcools à courte chaînes et les cétones, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le THF. Ces composés seront donc choisis comme solvants d'analyse pour homogénéiser le milieu réactionnel en fin de réaction catalytique. En revanche, par un choix judicieux de la nature du cation et/ou de l'anion, les LI peuvent être non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther qui seront utilisés pour favoriser les systèmes biphasiques en catalyse.

Les hydrocarbures insaturés étant des substrats modèles de choix, de nombreuses études ont examiné leur comportement dans les LI. Ces études de solubilité ont montré que les composés aromatiques sont presque 10 fois plus solubles dans les LI que les alcanes. *(Gutel T. , 2007)*

Tableau I.A.11 *Solubilité des solvants organiques dans les LIs (Gutel T. , 2007)*

%wt	**[Bmim][BF4]**	**[Bmim][PF6]**	**[Emim][NTf2]**	**[Bmim][NTf2]**
Benzene	29,3	29-35,5	37,4	39,5
Toluene	7,5	18,5	28,6	33,6
Cyclohexane	X	1,7-5,6	X	X
1-hexene	0,9	1,6	X	3,9
hexane	X	1,8	X	X

La solubilité des solvants organiques est fortement dépendante de la nature du LI. Les alcanes et les alcènes sont d'autant plus soluble dans RmimX (R= C_nH_{2n+1} et X=BF_4, PF_6 et NTf_2) que la chaîne alkyle R est longue (quand n augmente) et/ou que l'anion est volumineux (X : BF_4 < PF_6 < NTf_2).

Il faut également signaler que les études de mélanges ternaires montrent une forte chute de la solubilité des aromatiques en présence d'alcanes dans les LI.

Notons les LI sont très peu solubles dans les alcanes mais présentent une certaine solubilité dans les solvants aromatiques. La solubilité des LI dans les solvants organiques est un facteur important à prendre en compte mais très peu de travaux ont évalué ce paramètre. Une étude par équilibre liquide-liquide a évalué la solubilité de [Bmim][PF_6] dans certains hydrocarbures. *(Gutel T. , 2007)*

Tableau I.A.12. *Solubilité de [Bmim][PF6] dans les hydrocarbures à 30°C (Gutel T. , 2007)*

Fraction molaire	**Benzene**	**Toluene**	**Cyclohexane**
[Bmim][PF6]	0.66	0,44	0,06

Dans cette première partie, il a été montré que les LI sont des solvants denses, relativement visqueux et de bons conducteurs. Il ressort également de l'étude des propriétés physico-chimiques des LI que :

- la stabilité thermique et chimique des LI permet une grande souplesse dans le choix des conditions réactionnelles
- les LI sont des solvants polaires, leur pouvoir coordonnant est modulable et ils sont peu dissociant ce qui aura des conséquences importantes sur la solvatation et la stabilité des systèmes catalytiques dans les LI
- la solubilité des différents substrats peut certes être modulée mais elle est régie soit par les forces électrostatiques (CO_2) soit par la présence de liaisons hydrogène fortes (eau) ou de liaisons π - π ou n- π (substrats aromatiques). La compréhension des phénomènes de solvatation dans les LI est donc complexe et nécessite de prendre en compte l'ensemble de ces facteurs.

I.A.5.8.3 solubilité avec les gaz:

La solubilité des gaz dans la plupart des LI est généralement très faible. Elle diminue quand la température augmente et elle augmente avec la pression. La loi de Henry est applicable pour tous les gaz excepté le dioxyde de carbone (CO_2).

Le CO_2 et le protoxyde d'azote sont les gaz les plus solubles dans les LI suivi de l'éthylène et de l'éthane. L'argon, l'oxygène et le méthane ont une solubilité très faible comparativement aux solvants organiques usuels. Les concentrations en hydrogène, azote ou monoxyde de carbone dans les LI sont inférieures aux limites de détection des techniques gravimétriques.

Tableau I.A.13 *Enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans [Bmim][PF6] et d'autres solvants organiques (Gutel T. , 2007)*

	***ΔH* (kJ/mol)**				***ΔS* (J/mol.K)**			
	[Bmim][PF6]	**[Bmimi][NTf2]**	**Cyclohexane**	**Benzene**	**[Bmim][PF6]**	**[Bmimi][NTf2]**	**Cyclohexane**	**Benzene**
CO_2	-14.3 ± 0.2	-12.5 ± 0.4	-5.556	-9.337	-47.6 ± 0.7	-41.3 ± 1.4	-18.5	-31.4
C_2H_2	-8.2 ± 0.9	-9.0 ± 2.1		-9.006	-27.2 ± 2.9	-29.9 ± 6.9		-30.2
C_2H_6	-5.9 ± 2.9	-9.8 ± 2.9	-10.974	-9.211	-19.0 ± 9.4	-32.5 ± 9.6	-36.8	-30.9
CH_4	2.1 ± 5.6		-2.462	-1.277	0.7 ± 18		-8.3	-4.3
O_2	51.1 ± 12.2	20.6 ± 8.2	0.243	1.712	169 ± 40	67.4 ± 26.9	0.7	5.7
Ar	52.9 ± 11.1		-0.913	1.243	175 ± 37		-3.1	4.1
CO	Non détecté		5.192	6.360	Non détecté		17.4	21.3
N_2	Non détecté		2.139	4.254	Non détecté		7.0	14.2
H_2	Non détecté		0.846	2.659	Non détecté		2.7	8.9

Bien que les LI forment des systèmes biphasiques avec le $scCO_2$, la solubilité du dioxyde de carbone dans les LI est relativement importante du fait de son haut moment quadripolaire et de la probable interaction acide/base de Lewis avec l'anion du LI. D'autre part, il apparaît que la solubilité des gaz nécessaire pour les réactions d'hydrogénation (H_2), d'oxydation (O_2) et d'hydroformylation (CO et H_2) est très faibles ce qui implique l'utilisation de systèmes à hautes pressions et des problèmes liés au transfert de masse aux interfaces.

La solubilité de différents gaz dans les LI décrit dans le tableau I.A.14, a été estimée par mesure d'absorption.

Tableau I.A.14 *Solubilité des gaz dans les LI (Gutel T. , 2007)*

Constante de Henry (Bar)	**Ar**	**CO**	**CO2**	**H2**	**O2**	**C2H4**
[Bmim][PF6]	7310+/-3690	Non détecté	53.4+/-0.3	Non détecté	7190+/-4190	144+/-2
[Bmim][BF4]		Non détecté	59.0+/-2.6			
[Bmim][NTf2]			33.0+/-0.3		1730+/-560	70+/-4

Bien que l'étude rapporte une solubilité de l'hydrogène en-dessous du seuil de détection à pression atmosphérique, elle a pu être déterminée par RMN^{-1} H à partir d'une extrapolation de la solubilité de l'hydrogène dans les LI à 100atm en supposant qu'elle changeait linéairement avec la pression partielle.

Tableau I.A.15 *Solubilité de l'hydrogène dans les LI à 0,101MPa (kH=P(H2)/X(H2), avec la pression partielle en hydrogène exprimé en MPa) (Gutel T. , 2007)*

	[H2] (mM)	**Constante de Henry kH(MPa)**
[Bmim][PF6]	0.73	6.6x102
[Bmim][BF4]	0.86	5.8x102
[Bimi][NTf2]	0.77	4.5x102
[Bmmim][NTf2]	0.86	3.8x102
Toluene	3.50	2.69x102
Benzene	2.54	4.47x102
Cyclohexane	3.63	2.57x102

Il faut par ailleurs noter que la solubilité de l'hydrogène peut être augmentée en présence de $scCO_2$.

L'utilisation des LI comme milieux pour la séparation des gaz et leur stockage commence à se développer.

I.A.5.8.4 solubilité des sels dans les LIs:

De façon générale, les sels qui n'autorisent pas une forte délocalisation de la charge se dissolvent mal dans les liquides ioniques. Ainsi, NaCl se dissout mal dans [Bmim][PF6] et [Bmim][NTf2], tandis que NaI, KI, [Bmim][Cl] (dont on rappelle qu'il est solide à température ambiante) et le chlorure de tétrabutylammonium s'y dissolvent relativement bien. De même, il semblerait que les chlorures (hydratés ou non) de lanthanides soient peu solubles dans les liquides ioniques les plus courants. L'ensemble des données disponibles indique que si l'on peut faire coïncider l'anion (ou le cation) du sel à dissoudre avec l'anion (ou le cation) constitutif du liquide ionique, la solubilité en est grandement augmentée. Dans tous les cas, il est très difficile, comme pour les gaz et les solvants, de trouver des données sur les solubilités maximales. *(Moutiers G.et Billard I. 2011)*

Par ailleurs, il est important de prendre en compte deux phénomènes bien distincts. D'une part, un liquide ionique dans lequel on tente de dissoudre un sel hydraté constitue très probablement une solution inhomogène qui ne devient homogène qu'après séchage, comme cela a été démontré dans le cas du système triflate d'europium(III)/ [Bmim][NTf2]. Une bonne méthode pour vérifier l'homogénéité de la solution est l'emploi d'un petit laser He : Ne continu: la diffusion du faisceau indique une solution fortement inhomogène. Des méthodes plus quantitatives peuvent être mises au point sur ce principe de base. D'autre part, il est assez fréquent qu'un sel non dissous dans un liquide ionique hygroscopique se dissolve lors du séchage. Par ailleurs, pour accélérer le processus de solubilisation d'un sel, quel qu'il soit, il est possible de dissoudre d'abord le sel dans une faible quantité d'un solvant totalement miscible au liquide ionique choisi (par exemple l'acétonitrile pour [Bmim][NTf2]), de dissoudre cette solution intermédiaire dans le liquide ionique puis d'évaporer le solvant indésirable. *(Moutiers G.et Billard I. 2011)*

I.A.6 Liquides ioniques comme solvants dans les procédés de séparation :

Les liquides ioniques sont envisagés pour diverses applications (voir la figure I.A.7). Les procédés de séparation sont au cœur de l'industrie chimique dans des domaines variés tels que la pétrochimie, l'hydrométallurgie, les industries pharmaceutique, agroalimentaire ou

encore nucléaire. Grace à leurs propriétés, les liquides ioniques sont envisagés pour plusieurs techniques de séparation.

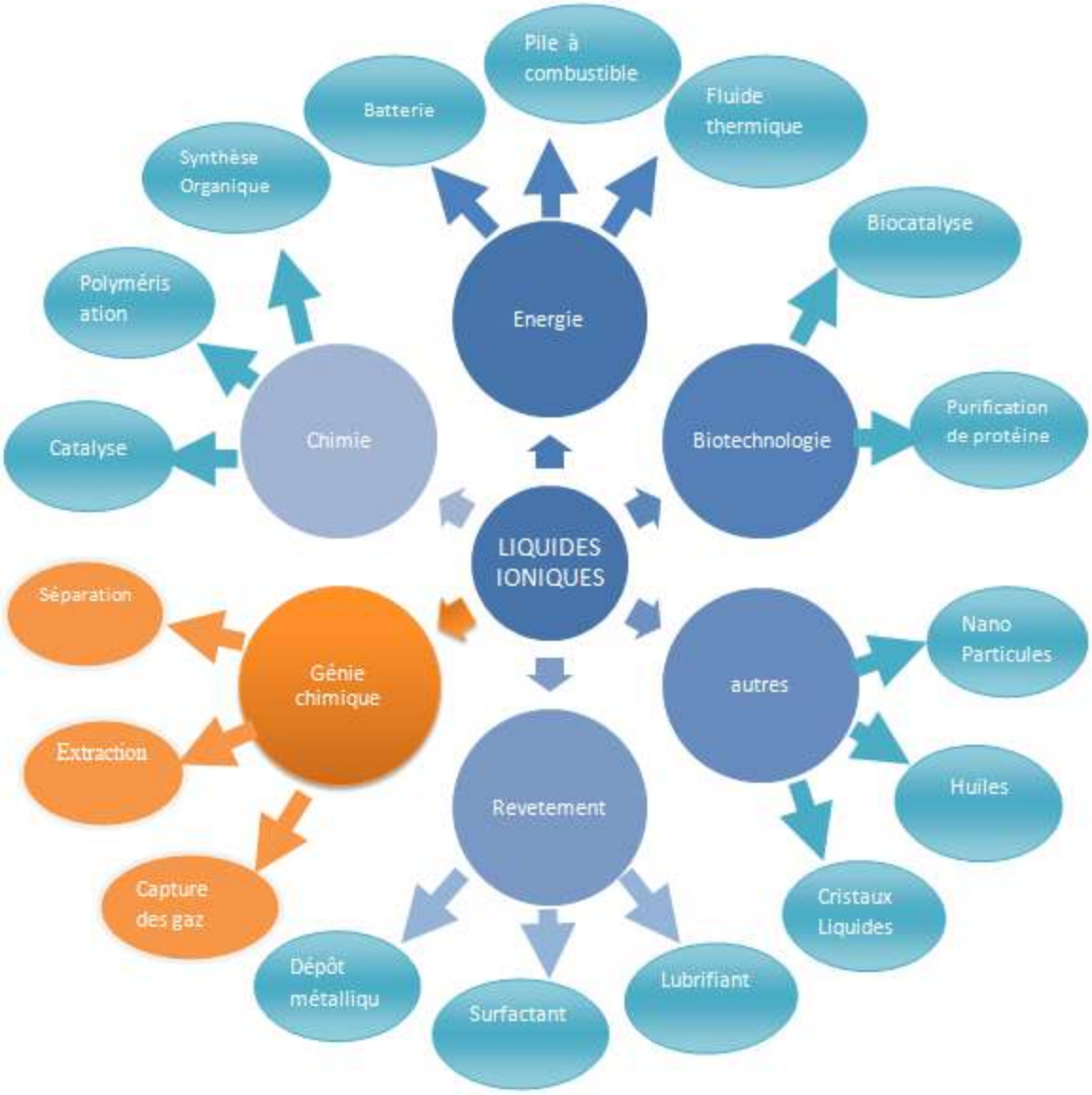


***Figure A.I.8** : Diverses applications des liquides ioniques (Revelli A. L. 2010)*

I.A.6.1 Distillation extractive :

La distillation extractive est un procédé de distillation qui permet de séparer, dans certains cas, les constituants d'un mélange ayant des points d'ébullition voisins ou formant un azéotrope. Un tiers corps, appelé entraineur, est ajouté au mélange pour modifier la volatilité relative d'un des constituants. Cet entraineur doit être sélectif vis-à-vis du système à séparer, peu volatil et il ne doit pas former d'azéotrope avec les constituants du mélange à traiter. Lorsqu'on ne connait pas la totalité du diagramme de phases liquide-vapeur du mélange avec

l'entraineur, la sélectivité de ce dernier est calculée à partir des coefficients d'activité à dilution infinie des constituants du mélange. *(Revelli A. L. 2010)*

De nombreuses études sur la détermination des coefficients d'activité à dilution infinie de composés organiques dans les liquides ioniques ont montré que ces solvants présentent des sélectivités élevées pour de nombreux problèmes de séparation. L'utilisation de liquides ioniques pour la distillation extractive a déjà été étudiée dans la littérature. En effet, les liquides ioniques présentent de nombreux avantages pour la distillation extractive : ils ne sont pas volatils, ils sont capables de dissoudre une large gamme de composés organiques, ils sont peu visqueux aux températures d'opération et ils sont peu corrosifs par rapport aux autre solvants. L'utilisation des liquides ioniques dans ce type de procédés doit donc être envisagés, cependant l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et thermodynamiques reste nécessaire pour le dimensionnement du procédé. *(Revelli A. L. 2010)*

I.A.6.2 Extraction liquide-liquides :

Les liquides ioniques sont également considérés pour l'extraction liquide-liquide de solutés d'intérêt dans diverses applications. Celles-ci se divisent essentiellement en trois catégories :

- **Extraction des alcools pour la synthèse des biocarburants :**

Les biocarburants sont envisagés comme une alternative aux carburants d'origine fossile. Les alcools : méthanol, éthanol, 1-propanol et 1-butanol peuvent être produits à partir de la biomasse par fermentation et sont donc considérés comme de bons candidats pour ce type de carburant. Lors de sa production, l'alcool synthétisé se trouve en mélange avec l'eau et d'autres composés organiques. Des procédés de séparation sont donc nécessaires afin d'extraire l'alcool. La distillation est la technique généralement utilisée, mais elle est très couteuse énergétiquement et requiert une installation lourde pour arriver à la pureté désirée. L'extraction liquide-liquide à l'aide de liquides ioniques est donc proposée comme procédé alternatif. Pour cela, des liquides ioniques hydrophobes constitués généralement de l'anion [NTf2] ou [PF6] sont utilisés. L'étude du système {1-butanol + eau + [HMIM][eFAP]} montre que ce liquide ionique présente une très bonne sélectivité (de l'ordre de 300) ainsi qu'un important coefficient de partage pour le 1-butanol. On peut donc envisager ce solvant pour ce type d'applications. *(Revelli A. L. 2010)*

- **Extraction de composés aromatiques des vapeurs issues de procédés de raffinage:**

La séparation des composés aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène ou xylène) des hydrocarbures aliphatiques (butane au décane) est difficile car ces composés ont des températures d'ébullitions voisines et certains mélanges forment des azéotropes. L'un des procédés utilisés pour la séparation de ces mélanges est l'extraction liquide-liquide avec des solvants organiques polaires comme le sulfolane. Cependant, la purification et la régénération du sulfolane nécessitent une importante quantité d'énergie. L'utilisation des liquides ioniques comme solvant de remplacement a donc été largement étudiée dans la littérature. La solubilité des n-alcanes est très faible dans les liquides ioniques, ce qui implique une sélectivité élevée. Le liquide ionique [IMIM][NTf2] est plus performant que le sulfolane pour la récupération des composés aromatiques. *(Revelli A. L. 2010)*

- **Désulfuration des carburants :**

La combustion des carburants est la source principale d'émissions de dioxyde de soufre, responsable des pluies acides. Une directive de l'Union Européenne a récemment fixé la teneur en soufre des carburants pétroliers : celle-ci ne doit pas excéder 10 ppm. De telles spécifications imposent de réaliser une désulfuration de plus en plus poussée des produits pétroliers soufrés (thiophène, dibenzothiophène) à l'aide de liquides ioniques a été proposée pour la première fois par BÖSSMAN et al. et de nombreuses études ont suivi. Dans ces travaux, l'influence de la nature du liquide ionique sur l'efficacité de l'extraction a été examinée. D'après les résultats obtenus, le choix du cation semble être plus important que le choix de l'anion pour optimiser la sélectivité. A titre d'exemple, les liquides ioniques constitués du cation alkylméthylpiridinium présentent des taux d'extraction pour les composés soufrés supérieurs à 70 %. Ces cations couplés aux anions thiocyanate ou éthanoate offrent les plus grandes performances d'extraction. *(Revelli A. L. 2010)*

I.A.7 Commercialisation des liquides ioniques :

De plus en plus de sociétés synthétisent des liquides ioniques pour ensuite les commercialiser. Actuellement, nous pouvons recenser près de 300 liquides ioniques disponibles dans le commerce. Sigma-Aldrich, Sachem, C-Tri, Merck, Acros Organics, Fluka, . . ., proposent une large gamme de liquides ioniques suivant différents cations et anions. Ils proposent également différentes puretés pouvant aller de 95 à 99,9%. La société Cytec Canada Inc., qui est pionnière dans la chimie du phosphore, a développé une gamme très étendue de liquides ioniques à base du cation tétraalkylphosphonium. Depuis quelques

années, des sociétés ne se consacrent qu'à la commercialisation de nombreux liquides ioniques c'est le cas en Allemagne et en France avec respectivement les sociétés Solvant Innovation, IoLiTec et Solvionic. *(Jacquemin J. , 2012)*

I.A.8 Applications :

I.A.8.1 Application dans l'industrie chimique :

Les LI sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, comme électrolytes dans des batteries, et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées. Certains LI à anions présentant un spin magnétique prononcé, sont particulièrement utilisés en tant que liquides magnétiques : par exemple, le composé $[Bmim]^+ [FeCl4]^-$ a une susceptibilité de $40x10^{-6}$ $emu.g^{-1}$. Les LI interviennent dans les processus de séparation, dans la synthèse des nano-objets comme les nanols d'argent, dans le stockage de l'hydrogène, dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbones.

Les LI sont aussi utilisés pour produire des miroirs liquides. Signalons finalement que les LI sont aussi devenus incontournables dans le processus de recyclage et surtout dans les réactions de séparation des composés synthétiques du métal comme la séparation des polymères des déchets plastiques. Cette révolution a permis de sauver des tonnes de composés plastiques recyclés tous les ans. .*(Aoun B. , 2011)*

I.A.8.2 Application dans l'industrie pharmaceutique :

Cette dernière approche, décrite depuis 5 ans environ et encore exploratoire, consiste en un subtil « design » des propriétés physicochimiques de principes actifs de façon à accroître leur biodisponibilité. En effet, de nombreuses molécules présentent de faibles solubilités en milieu aqueux, ainsi que d'éventuels aspects de polymorphisme à l'état solide, rendant l'administration malaisée et impliquant une lourde recherche en vue de mettre au point leur préparation, leur présentation et leur conservation sous forme de médicaments (comprimés, gélules, capsules, sachets,...).

L'idée fondatrice de ces travaux repose sur la combinaison saline de l'espèce active avec un partenaire ionique (lui-même pouvant également être actif) de telle façon que le sel formé soit un liquide ionique à température ambiante. L'immense modularité des liquides ioniques permet de finement ajuster solubilité et stabilité et par conséquent d'augmenter la biodisponibilité des espèces, tout en s'affranchissant des problèmes liés aux matériaux solides

(solubilisation, dispersion, polymorphisme) ce qui permet d'envisager de nouveaux modes d'administration.

Par exemple, la lidocaïne (antalgique) qui porte une fonction amine a été combinée avec le docusate (emollient) pour donner un sel liquide aux propriétés analgésiques amplifiées par rapport à ses deux composants. De même l'ibuprofen (AINS), qui est un anti-inflammatoire disposant d'une fonction acide forme un sel liquide à température ambiante avec une amine à longues chaînes aux propriétés antibactériennes, donnant une composition combinant deux effets complémentaires pour certaines pathologies. Ces séduisants travaux, essentiellement menés aux USA (Robin Rogers, Sanjay Malhotra) et en Australie (Douglas McFarlane), sont validés par des tests sur animaux et doivent encore être perçus comme préliminaires. Cette démarche est cependant à rapprocher des élégantes études menées à Toulouse sur les amphiphiles bioactifs catanioniques par Isabelle Rico-Lattes et Émile Perez.

Enfin, et de manière liée aux aspects discutés sur les bio-polymères, les remarquables capacités de solubilisation des liquides ioniques sont également la source de nouvelles approches concernant la galénique des substances solides. Celles-ci peuvent être dissoutes puis précipitées ou recristallisées en milieu ionique pour donner des particules plus fines que dans les procédés usuels, ce qui améliore de façon sensible leur biodisponibilité et permet de contrôler l'éventuel polymorphisme. À l'Ecole des Mines d'Albi, cette approche est actuellement explorée par l'équipe de Maria-Ines Ré, ainsi que l'association liquide ionique-CO_2 supercritique pour la génération de particules et de nanocristaux (Jean-Jacques Letourneau, Albi). *(Plaquevent J-C. , 2012)*

Tableau 1 : *Comparaison entre les solvants organiques et les LIs (Vinoth K Sekar* et al 2014)

Propriétés	Solvants organiques	Liquides ioniques
Nombre de solvants	>1000	>1.000.000
Applicabilité	function unique	multifonction
Capacité catalytique	Rare	commun et accordable
chirality	Rare	commun et accordable
La pression de vapeur	Obéit à l'equation de clausius-clapeyron	pression de vapeur négligeable dans les conditions normales
iflammabilité	habituellement flammable	habituellement non inflammable
polarité	concepts de polarité classiques appliquent	concepts de polarité discutable
la capacité de syntoniser	gamme limitée de solvants disponibles	signifie gamme pratiquement illimitée "concepteur solvent"

coût	pas cher normale	typique entre 2 et 100 fois le coût d'un solvant organique
Recyclabilité	impératif vert	impératif économique
viscosité	0,2-100	22-40,000
dencité	0,6-1,7	0,8-3,3
indice de réfraction	1,3-1,6	1,5-2,2

I.A.9 Conclusion

Dans ce chapitre on a essayé de réaliser une étude bibliographique sur liquides ioniques par la projection de la lumière sur leur définition, leur historique et on a présenté certaines propriétés physico-chimiques des LIs. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte. Ce chapitre montre que les LIs possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes. En particulier, les LIs peuvent être "façonnés" pour une utilisation précise (par exemple les procédés de séparation comme la distillation et l'extraction) par un choix judicieux de la structure du cation et de l'anion qui les composent.

B. LES FLUIDES SUPERCRITIQUES :

I.B.1 Historique

La notion de point critique est apparue au XIXème siècle. En 1823, le baron Cagnard de la Tour (1777-1859) observa pour la première fois la disparition de l'interface gaz/liquide en travaillant sur une enceinte chauffée contenant de l'alcool. Par la suite, il remarque qu'en plaçant une bille métallique dans cette enceinte, cette bille pouvait se déplacer presque sans résistance quand l'enceinte était placée à une température suffisante. Mais c'est finalement le physicien Thomas Andrews (1813-1885) qui confirma l'existence de la température critique entre 1861 et 1869. Les expériences menées par Mendeleïev (1834-1907) sur ce qu'il appelait la « température d'ébullition absolue » illustrent bien les propriétés d'un corps pur au-delà du point critique. Mendeleïev plaça des liquides dans des tubes capillaires et les chauffa. Il observa alors qu'en augmentant la température, les liquides montaient dans les tubes et ce jusqu'à une certaine température, au-delà de laquelle les ménisques disparaissaient. Il en conclut qu'à cette température, la phase liquide et la phase gazeuse avaient les mêmes propriétés. Par la suite, une série de travaux furent entrepris sur la solubilité de certains composés dans les fluides supercritiques. Dans les années 1930, les fluides supercritiques furent utilisés pour la première fois dans l'industrie pour des opérations de réaction. A partir des années 1970, l'utilisation industrielle des fluides supercritiques se développa avec, entre autres, des applications dans l'industrie agroalimentaire (décaféination du café). *(Penchev P.I , 2010)*

I.B.2. Définition

Les corps purs peuvent se trouver soit à l'état solide, liquide ou gazeux. Le diagramme de phases (Pression – Température) d'un corps pur est présenté sur la ***Figure I.B.1***. Les domaines d'existence des trois états, solide (S), liquide (L) et gaz (G) sont délimités par les courbes d'équilibres diphasiques solide – gaz, solide – liquide et liquide – gaz. La courbe d'équilibre liquide – gaz s'étend du point triple T, où coexistent les trois phases, jusqu'au point critique C, de coordonnées T_C et P_C, au-delà duquel la distinction liquide/gaz n'existe plus.

Un fluide supercritique peut être défini comme un fluide dense placé dans des conditions de température et de pression supérieures à celles du point critique de ce fluide. Quelques exemples de composés souvent utilisés comme fluide supercritique et leurs coordonnées critiques sont présentés dans le ***Tableau I.B.1***. On remarque que les valeurs de

températures et de pressions critiques s'échelonnent sur un large intervalle, traduisant des conditions de températures et de pressions parfois difficiles à atteindre. Sur ce point, nous retiendrons que le dioxyde de carbone (CO_2) possède un point critique dit « intermédiaire » avec une température critique proche de l'ambiante (304,1 K) et une pression critique «accessible » (entre 8 et 12 MPa). *(Penchev P.I , 2010)*

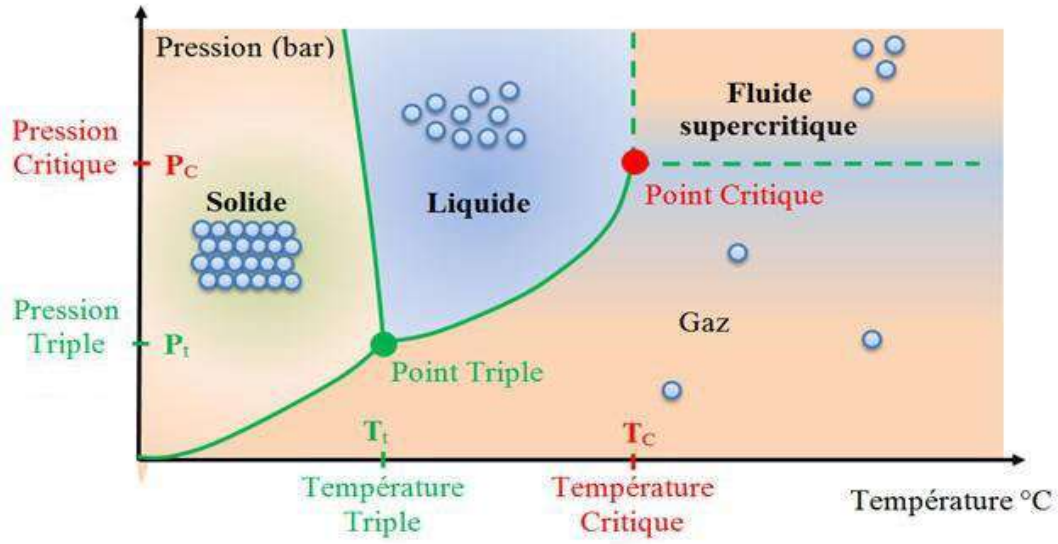


Figure I.B.1 : *Diagramme de phase d'un corps pur*

Tableau I.B.1 : *Coordonnées critiques de quelques corps purs (Lesoin L., 2011)*

Composés	*Tc (k)*	*Pc (MPa)*
Azote	126,6	3,4
Dioxyde de carbone (CO_2)	304,1	7,38
Ethane	305,2	4,9
Propane	369,6	4,2
Pentane	469,6	3,3
Acétone	508,1	4,70
Ethanol	513,9	6,14
Eau	647,3	22,12

I.B.3 Propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques

Les fluides supercritiques possèdent des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre celles des gaz et des liquides. Le **Tableau I.B.2** regroupe les différents ordres de grandeurs des masses volumiques, viscosités dynamiques et diffusivités pour les gaz, les fluides supercritiques et les liquides. Ainsi, il apparaît que les fluides supercritiques ont une masse volumique proche de celles des liquides, leur conférant un certain pouvoir solvant. Ils possèdent une viscosité dynamique proche de celle des gaz, favorisant les transferts de

matière. Mais le transfert de matière dépend aussi de la diffusivité et justement, les fluides supercritiques, grâce à leur diffusivité plus élevée que celles des liquides, sont considérés comme de bons solvants d'extraction ou d'imprégnation.

Outre ces propriétés, les fluides supercritiques ont une particularité qui réside dans la variabilité de leurs propriétés en fonction des conditions de température et de pression. Ainsi, de faibles variations de température ou de pression autour du point critique vont entraîner de grandes variations de masse volumique. Cela leur confère la qualification de fluides « à géométrie variable ». Au voisinage du point critique (et pour $P>P_C$), les variations de viscosité dynamique sont importantes. Concernant la diffusivité, elle augmente lorsque la température augmente et diminue lorsque la pression augmente. Enfin, la tension interfaciale des fluides supercritiques tend vers zéro lorsque les conditions de pression et de température sont proches des conditions critiques (P_c, T_c). *(Lesoin L., 2011)*

Tableau I.B.2 : *Propriétés physicochimiques des fluides supercritiques (Lesoin L., 2011)*

	Masse volumique *($kg.m^{-3}$)* **: ρ**	***Viscosité dynamique*** *($Pa.s$)* **: μ**	***Diffusivité*** *($m^2.s^{-1}$)* **: D**
Gaz			
293 K et 0,1 MPa	$0,1 < \rho < 2$	$10^{-5} < \mu < 3.10^{-5}$	$10^{-5} < D < 4.10^{-5}$
Fluides supercritiques			
T_C, P_C	$200 < \rho < 500$	$10^{-5} < \mu < 3.10^{-5}$	7.10^{-8}
T_C, 4 P_C	$400 < \rho < 900$	$3.10\text{-}5 < \mu < 9.10\text{-}5$	2.10^{-8}
Liquide			
293 K et 0,1 MPa	$600 < \rho < 1600$	$2.10^{-4} < \mu < 3.10^{-3}$	$2.10^{-10} < D < 2.10^{-9}$

A ces propriétés (masse volumique, viscosité et diffusivité), il est important d'ajouter que, grâce à leur densité élevée, les fluides supercritiques favorisent la solubilisation d'un soluté de par les interactions solvant-soluté engendrées par la proximité des molécules. Ce pouvoir solvant est ajustable en fonction des conditions de pression et de température. Cette solubilisation dépend bien évidemment de la nature chimique du soluté et en particulier de sa polarité. Dans le cas d'un fluide supercritique apolaire (comme le CO_2 supercritique), en ajoutant un co-solvant polaire, on modifie le pouvoir solvant de la phase supercritique et on rend possible la solubilisation d'un composé polaire en phase supercritique. Par exemple, l'éthanol est employé comme co-solvant polaire lorsque le CO_2 supercritique est utilisé pour solubiliser de la lécithine de soja (polaire). *(Lesoin L., 2011)*

I.B.4 Applications des fluides supercritiques – génération de particules

Un fluide supercritique offre l'avantage de présenter par certains aspects des propriétés proches de celles des liquides et par d'autres, des propriétés proches de celles des gaz. Ces propriétés vont, de plus, être modifiables de façon continue sur de larges gammes de pressions et de températures. Ainsi, les propriétés singulières des fluides supercritiques seront mises à profit dans des procédés mettant en jeu des transferts de matière et/ou des réactions chimiques. *(Lesoin L., 2011)*

I.B.4.1. Les principales applications

Au départ, en dehors des réactions de synthèse, principalement utilisé dans l'industrie agroalimentaire (extraction de jus de fruit, 1939 ; décaféination du café, 1978) ou dans la pétrochimie (désasphaltage de résidus pétroliers, 1976), l'utilisation des technologies supercritiques touchent aujourd'hui de nombreux domaines : environnement, agroalimentaire, santé, cosmétique, matériaux, nucléaire. Le Tableau I.B.3 présente un aperçu des utilisations des fluides supercritiques en fonction des domaines d'applications. *(Lesoin L., 2011)*

Tableau I.B.3 : *Applications des technologies supercritiques en fonction du domaine d'application (Lesoin L., 2011)*

Domaine	***Environnement***	***Agro-alimentaire***	***Santé/Cosmétique***	***Matériaux***	***Nucléaire***
Principales utilisations des technologies supercritiques	-Décontamination - Traitement des déchets	- Extraction - Imprégnation - Fractionnement - Stérilisation - Micro-encapsulation	- Réaction de synthèse - Génération de particules par précipitation - Imprégnation - Micro-encapsulation - Stérilisation	- Réaction de synthèse - Polymérisation - Imprégnation - Nettoyage - Séchage	Réaction chimique
Exemple d'applications	Effluents nucléaires, élimination des produits de traitement du bois des poteaux électriques contenant du cuivre, du chrome et de l'arsenic (CCA)	Extraction d'arômes de vanille, délipidation du cacao	microcapsules biodégradables pour la délivrance de médicaments ou de gènes dans l'organisme, Stérilisation terminale de niveau stérile SAL10-6	Mélange de polymères pour la fabrication de matériaux composites, Séchage pour la formation d'aérogels, teinture des fibres textiles	Dégradation des déchets par oxydation hydrothermale

Les principales applications des fluides supercritiques concernant ce travail de recherche portent sur la génération de particules de très petites tailles (de l'ordre du µm), appelée micronisation.

I.B.5 Le CO2 supercritique

Le dioxyde de carbone est aujourd'hui le fluide supercritique le plus couramment utilisé. Aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle laboratoire, les raisons de son utilisation préférentielle sont multiples. Tout d'abord, le CO_2 est abondant (c'est un sous produit de l'industrie chimique ; en particulier l'industrie de la synthèse de l'ammoniac), inerte chimiquement, non-inflammable, non toxique, non cancérigène ou mutagène. Ensuite, comme il l'a été souligné dans le paragraphe I.B.3, le CO_2 présente l'avantage de posséder des coordonnées critiques relativement « accessibles » avec en particulier une température critique proche de l'ambiante (T_C = 304,2 K). Enfin, le CO_2 est à l'état gazeux dans les conditions ambiantes de température et de pression permettant ainsi une séparation spontanée entre le matériel à traiter et le CO_2 en fin de procédé par simple dépressurisation. Le CO_2 peut être récupéré et recyclé en fin de procédé.

Ainsi, il existe de nombreuses raisons pour lesquelles le CO_2 est largement employé comme fluide supercritique. L'un des seuls freins à son utilisation pourrait être lié à son caractère apolaire. Le CO_2 est une molécule apolaire et présente ainsi un pouvoir solvant limité pour les composés polaires. Mais, l'ajout d'un co-solvant et/ou l'utilisation du CO_2 supercritique dans un procédé anti-solvant (notion développée ultérieurement) permettent de contourner cette difficulté. Pour des conditions expérimentales relativement accessibles, le CO_2 peut ainsi, selon les applications, se substituer aux solvants organiques classiques. *(Lesoin L., 2011)*

I.B.5.1 Diagramme de phases du CO_2

Sur le diagramme de phases d'un corps pur, le point critique est défini par sa température et sa pression critique et prend des valeurs particulières pour chaque substance. L'exemple d'un diagramme de phases (dioxyde de carbone) est présenté sur la Figure I.B.2.

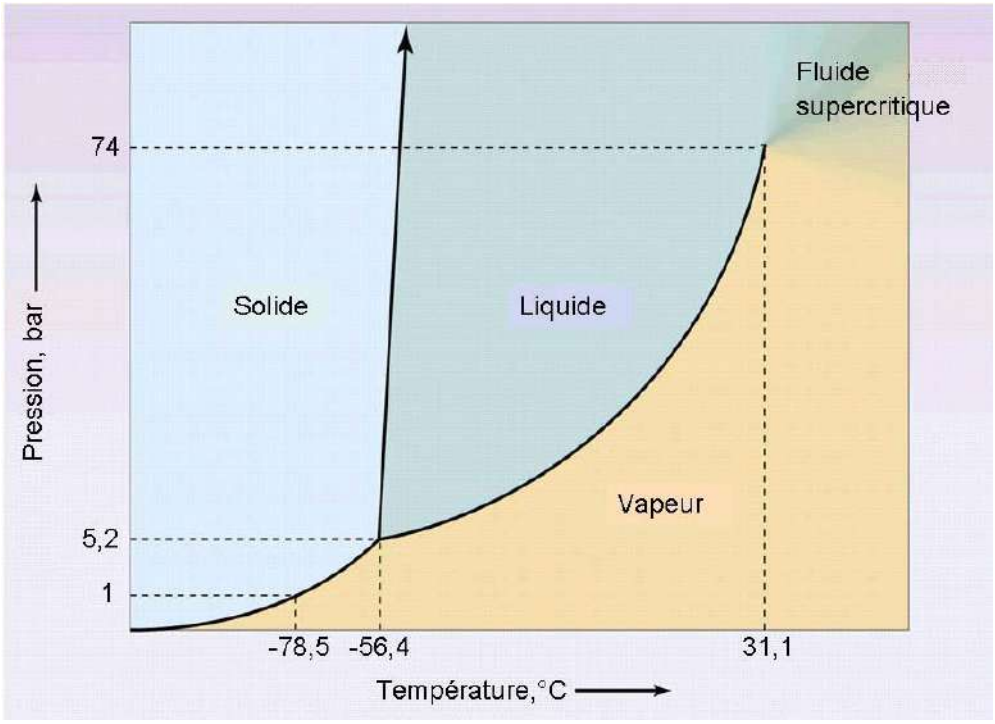


Figure I.B.2. *Diagramme de phases du CO_2 (Penchev P.I , 2010)*

Sur la Figure I.B.2, on distingue les zones où la substance existe sous forme de solide, de liquide ou de vapeur. Les courbes représentent la zone de coexistence entre deux phases. Au point triple (-56,4 °C ; 5,2 bar) les trois phases coexistent. Si on augmente la température et la pression à partir du point triple, on se déplace vers le haut sur la courbe liquide-vapeur. Le liquide devient moins dense à cause de l'expansion thermique et la vapeur devient plus dense à cause de l'augmentation de la pression. Finalement, au point critique, les masses volumiques des deux phases deviennent identiques, on ne distingue plus la vapeur et le liquide. Au-delà de ce point les substances existent sous forme d'une seule phase, le fluide supercritique.

I.B.6 Masse volumique autour du point critique

Les propriétés des fluides supercritiques se situent entre celles des gaz et celles des liquides lorsque la pression augmente. Ainsi en est-il par exemple de la masse volumique comme le montre la Figure I.B.2, qui représente le cas du CO_2.

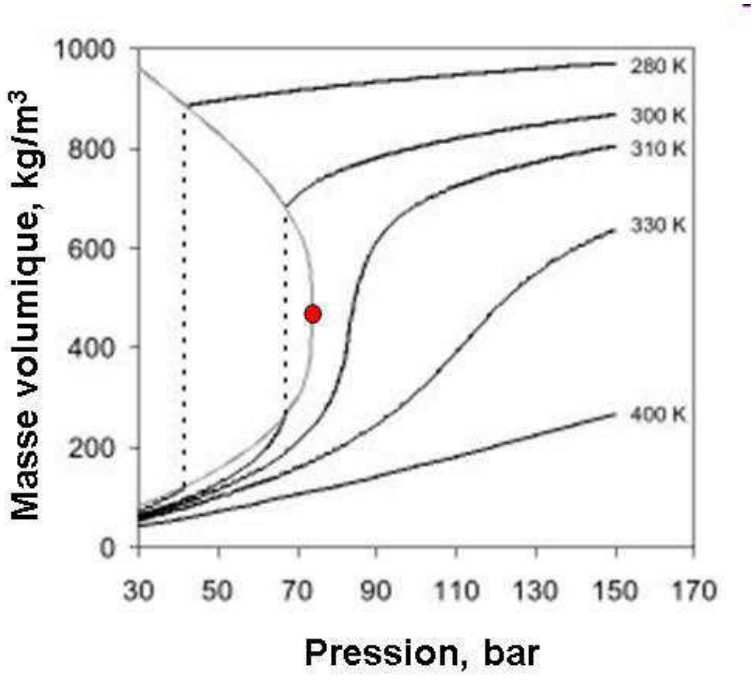


Figure I.B.3 : *Isothermes masse volumique-pression pour le CO_2 (Penchev P.I , 2010)*

Aux températures légèrement supérieures à la température critique, la masse volumique varie beaucoup pour de faibles variations de pression. Aux températures plus élevées ce changement est moins brusque et se manifeste à pressions plus élevées. Par conséquent, il est plus difficile de bien contrôler la masse volumique autour de la température critique. Les autres propriétés thermodynamiques, telles que l'enthalpie, varient de la même manière.

I.B.7. Influence de la température sur la solubilité

La solubilité dans le CO_2 supercritique change avec la température sous l'influence compétitive de deux phénomènes : la tension de vapeur du soluté qui augmente avec la température, et le pouvoir solvant du CO_2 supercritique qui diminue avec la température en raison de la diminution de la masse volumique du fluide. A basse température, la solubilité diminue lorsque la température augmente en raison de l'effet prédominant de la diminution de masse volumique du fluide devant l'augmentation de la pression vapeur du soluté. Au-delà d'une certaine température, le dernier effet devient prédominant, la solubilité passe par un minimum, puis augmente avec la température. La température à solubilité minimale est plus élevée à pression plus faible. La figure I. 8, qui concerne un mélange modèle naphtalène-CO_2, en représente un exemple : à une faible pression, le pouvoir solvant du CO_2 décroit lorsque la

température augmente. Par contre, à pression élevée, la solubilité augmente avec la température. *(Penchev P.I , 2010)*

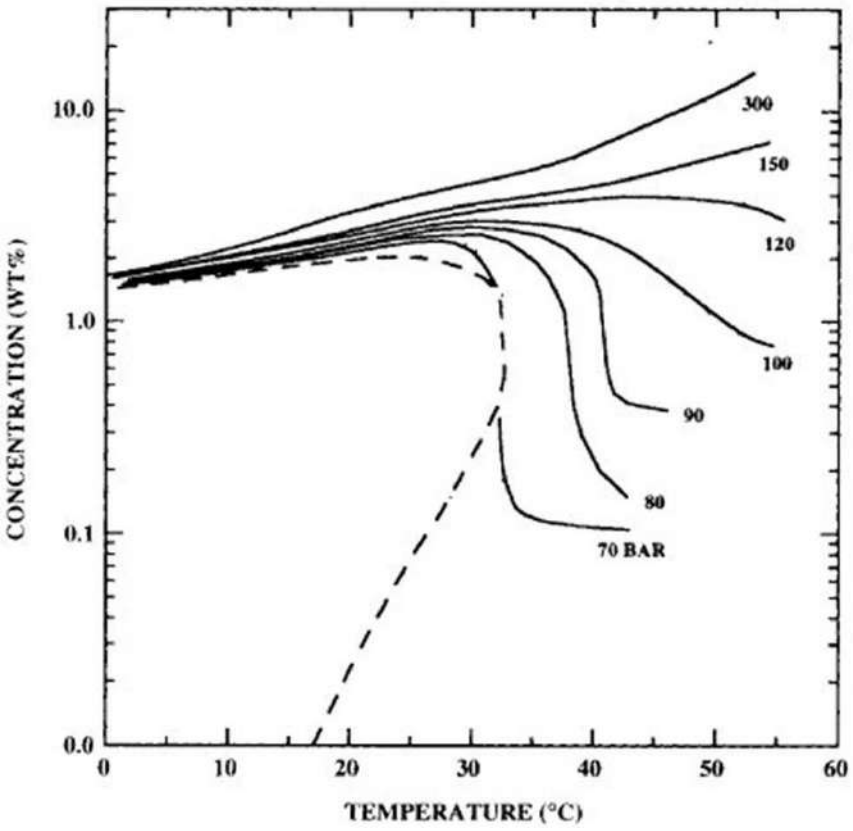


Figure I.B.4. *Solubilité du naphtalène dans le CO_2 en fonction de la température (Penchev P.I , 2010)*

Il est souvent plus commode d'exprimer la solubilité d'un composé dans un fluide supercritique en fonction de la masse volumique de ce dernier. Un tel exemple est présenté sur la Figure I.B.5.

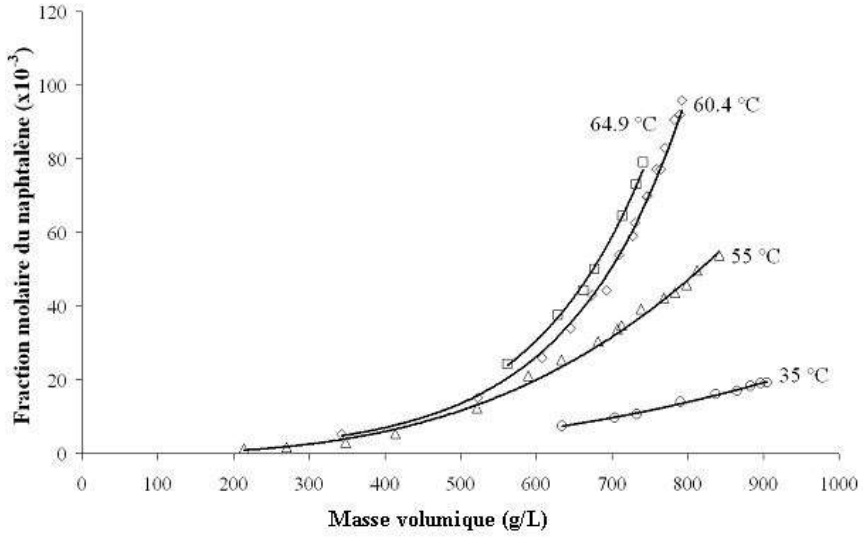


Figure I.B.5 *Solubilité du naphtalène dans le CO_2 en fonction de la masse volumique du CO_2*

Cette figure met en évidence, d'une part, l'augmentation du pouvoir solvant d'un fluide supercritique avec la masse volumique à une température donnée et, d'autre part, l'augmentation du pouvoir solvant d'un fluide supercritique avec la température à une masse volumique donnée.

I.B.8 L'eau supercritique

Au-delà du point critique (374°C et 221 bar), l'eau voit ses propriétés thermodynamiques profondément modifiées. Les composés organiques y sont solubles, tandis que les sels minéraux précipitent. Les composés gazeux, et notamment l'oxygène, sont également solubles en grandes proportions dans ce milieu. L'eau supercritique est donc un milieu dans lequel matière organique et oxydant peuvent être mis en contact intime, ce qui rend les réactions d'oxydation hydrothermale extrêmement rapides en particulier en vue du traitement de déchets organiques «réfractaires». L'eau supercritique est également utilisée comme milieu d'élaboration de matériaux innovants par synthèse hydrothermale. *(Jeanneau M. 2014)*

I.B.9 Conclusion

Les technologies faisant intervenir le CO2 sc présentent des applications très variées et en plein développement dans de nombreuses filières industrielles telles que la cosmétique, la pharmacie, les matériaux, la chimie ou l'énergie. D'autres domaines se développent : l'obtention de biofuels à partir de micro-algues, le nettoyage de pièces mécaniques ou la préparation des surfaces en micro-électronique, le nettoyage à sec de textiles... D'autre part, l'eau, qui présente des coordonnées critiques plus élevées (Tc = 374 °C,Pc = 221 bars), est néanmoins beaucoup étudiée comme milieu réactionnel, trouvant des applications en développement durable, principalement pour la valorisation et le traitement des déchets.

Chapitre II

Modélisation de la solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques

Chapitre II

Modélisation de la Solubilité du CO_2 Supercritique dans les Liquides Ioniques

Ce chapitre il est devisé en deux parties :

Partie A : la modélisation de la solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques par les réseaux de neurones artificiels, et la

Partie B : la modélisation de la solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques par corrélation empirique.

Partie A : La modélisation de la solubilité du CO_2 supercritique dans les liquides ioniques par les réseaux de neurones artificiels

II.A.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 inter neuronale, connues sous le nom de poids synaptiques, sont employées pour stocker la connaissance acquise.

II.A.2. Notions fondamentales sur les réseaux de neurones artificiels :

II.A.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 œuvre 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 II.A.1).

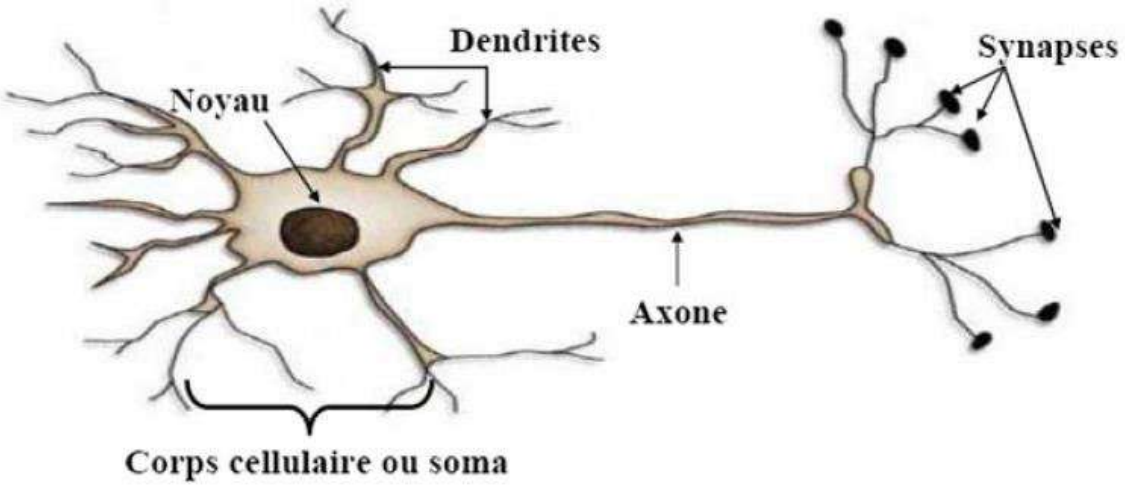


Figure II.A.1 : *Schéma d'un neurone biologique (Si-Moussa, 2010)*

Le neurone biologique est donc une cellule composée d'un corps cellulaire et d'un noyau. Le corps cellulaire se ramifie pour former ce que l'on nomme les dendrites. C'est par les dendrites que l'information est acheminée de l'extérieur vers le soma, corps du neurone. L'information traitée par le neurone chemine ensuite le long de l'axone (unique) pour être transmise aux autres neurones. La jonction entre deux neurones est appelée la synapse. Une résistance synaptique variable affecte le flux d'informations entre deux neurones biologiques. Les dendrites, recueillent, via les synapses, les signaux électrochimiques ou les potentiels d'action venant d'autres cellules ou de l'extérieur et les achemine vers le corps cellulaire ou le soma. Le soma, outre son rôle concernant le métabolisme de la cellule, collecte et concentre les informations et en fait une sommation dite "spatiotemporelle".

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 II.A.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. 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. *(Si-Moussa Cherif, 2010)*

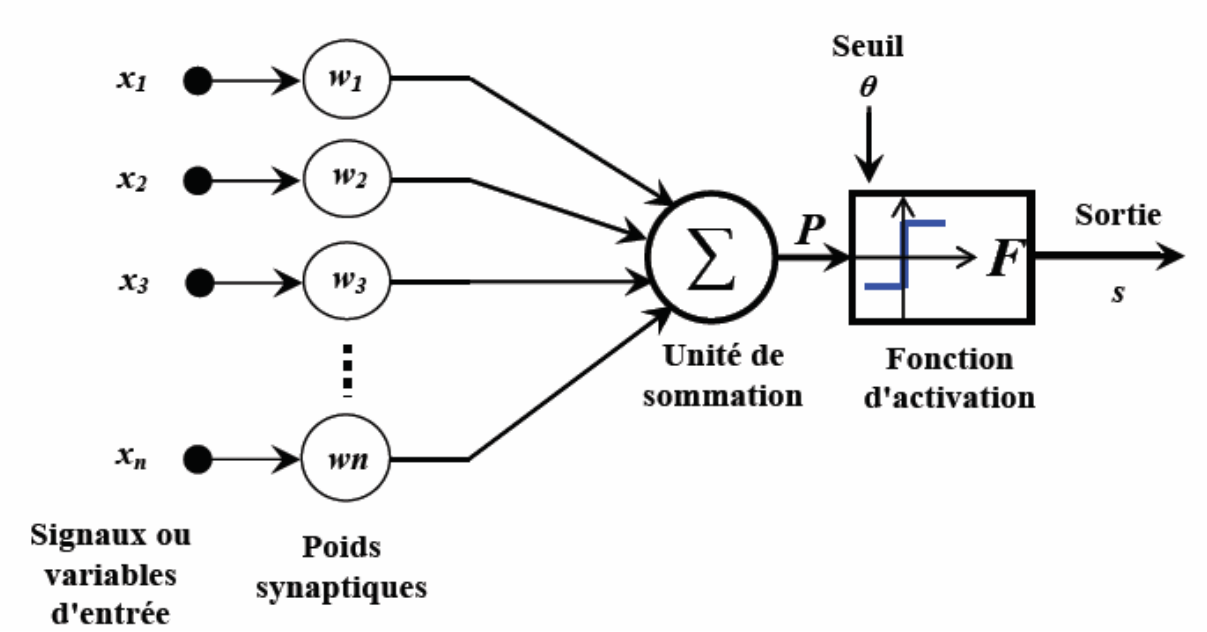


Figure II.A.2 : *Schéma d'un neurone artificiel (Si-Moussa, 2010).*

La figure II.A.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.

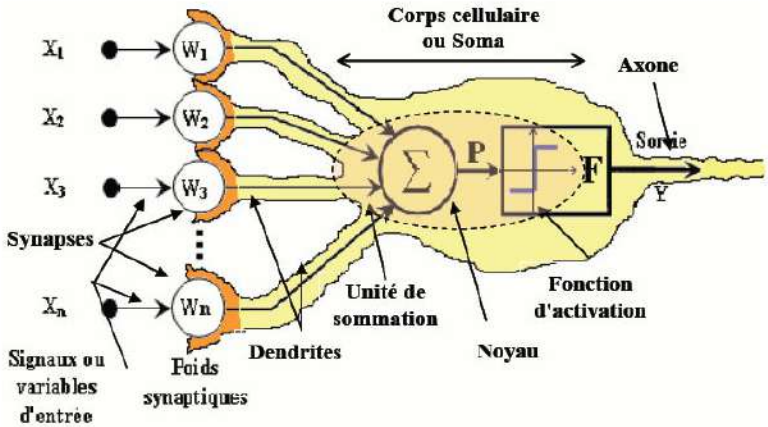


Figure II.A.3 : *Schéma de comparaison entre un neurone biologique et un neurone artificiel (Si-Moussa, 2010)*

II.A.2.2. Concept du réseau de neurones de type feedforward :

Les neurones artificiels sont arrangés en couches (figure II.A.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 (Si-Moussa, 2010)..

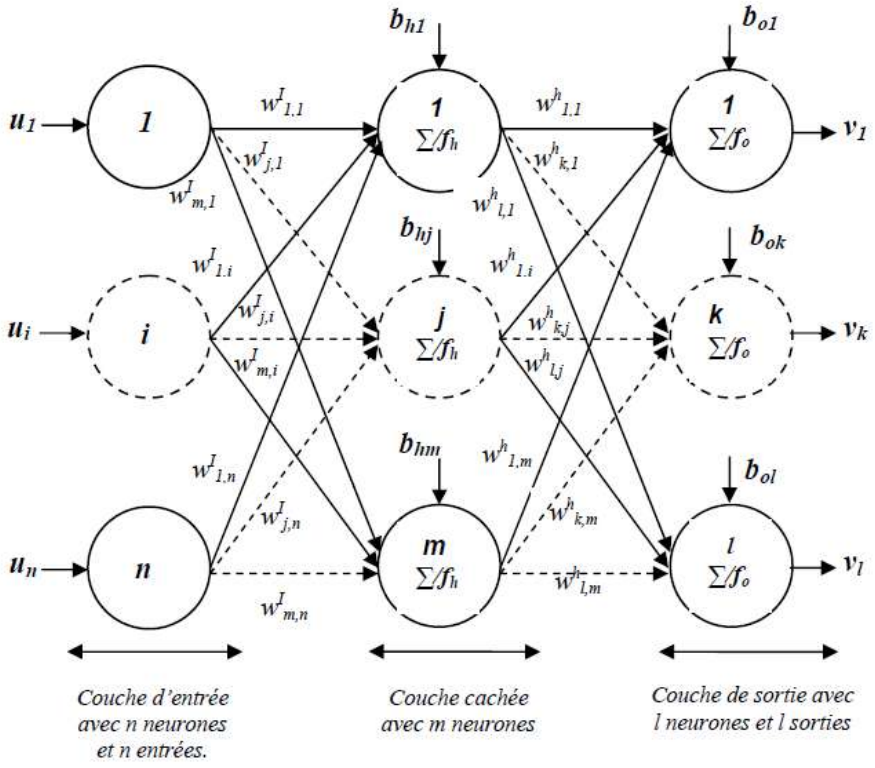


Figure II.A.4: *Réseau de neurones artificiels de type feedforward. (Si-Moussa, 2010).*

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 pondérés 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 II.A.1 (pour le neurone *j* de la couche cachée de la figure II.A.4) :

$$z_j = f_h\left(\sum_{i=1}^{n} w_{ji}^{I} u_i + b_{hj}\right); \quad j = 1,2,\ldots,m \qquad \text{(II.A.1)}$$

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 II.A.2 (par exemple les sorties de la couche cachée alimentée au neurone k de la couche de sortie donnent la sortie v_k):

$$v_k = f_O\left(\sum_{j=1}^{m} w_{kj}^{h} z_j + b_{ok}\right); \quad k = 1,2,\ldots,l \qquad \text{(II.A.2)}$$

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

$$v_k = f_O\left(\sum_{j=1}^{m} w_{kj}^{h} f_h\left(\sum_{i=1}^{n} w_{ji}^{I} u_i + b_{hj}\right) + b_{ok}\right); \quad k = 1,2,\ldots,l \qquad \text{(II.A.3)}$$

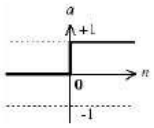
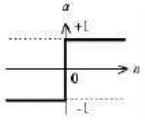
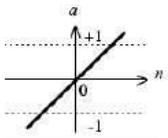
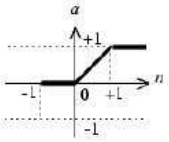
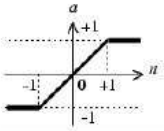
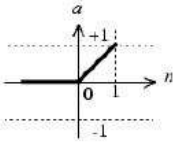
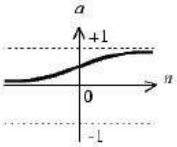
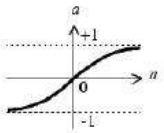
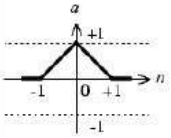
Le nombre de neurones dans la couche d'entrée et la couche de sortie est fixé par le nombre de variables indépendantes et dépendantes respectivement. Le modélisateur définit le nombre de couches cachées et le nombre de neurones dans chaque couche cachée. Le développement du modèle est réalisé par un 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. *(Si-Moussa Cherif, 2010)*

II.A.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 continués, offrant une infinité de valeurs possibles comprises dans l'intervalle [0, +1] ou [-1, +1]. Il existe de nombreuses formes possibles pour la fonction de transfert. Le tableau 3.1 résume quelques fonctions de transfert utilisées dans le programme de calcul techniques MATLAB®.

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. 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. *(Si-Moussa Cherif, 2010)*

Tableau II.A.1 *: Fonctions de transfert usuelles, a=f(n) (Si-Moussa Cherif, 2010)*

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

II.A.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.

II.A.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 :

- 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 tous non linéaires. Cependant, en cas de régression non linéaire la couche de sortie est de préférence linéaire.

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

poids synaptiques. Cependant, cette approche ne garantit pas de conduire à un optimum de la fonction d'erreur.

Toutefois, pour traiter des problèmes multidimensionnels, les RBF nécessitent un nombre de neurones de type RBF (et, donc, un nombre de paramètres), bien plus important, que le nombre de neurones d'un MLP utilisant des fonctions sigmoïdes C'est ce qui fait, en pratique, la plupart des applications des réseaux de neurones en génie chimique ont utilisé des MLP. C'est, particulièrement, le cas des applications relatives à la modélisation des équilibres de phases par les RNA. *(Si-Moussa Cherif, 2010)*

II.A.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 cachées dépend d'une façon complexe de :

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

Dans la plupart des situations, il n'y a aucune façon de déterminer le nombre adéquat de neurones cachés sans faire l'apprentissage de plusieurs réseaux et d'évaluer ensuite l'erreur de généralisation de chaque réseau. Très peu de neurones cachés donnent des erreurs d'apprentissage et de généralisation top 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 top élevée en raison du sur apprentissage.

La façon la plus commune d'optimiser la performance d'un RNA est en variant le nombre de neurones dans la couche (s) cachée et choisissant l'architecture avec la meilleure capacité de généralisation. Les règles heuristiques n'ont aucun sens parce qu'elles ignorent la taille de l'échantillon d'apprentissage, la quantité de bruit des cibles et la complexité de la fonction.

Même si on limite la considération à la minimisation de l'erreur d'apprentissage sur des données non bruités, il est très facile de construire les contre-exemples qui réfutent ces règles.

La plus simple, *raisonnable* et probablement la plus populaire encore est la stratégie "du praticien" qui consiste à se concentrer sur la capacité de généralisation du RN et sur la minimisation de la racine de l'erreur quadratique moyenne. La difficulté évidente pour cette stratégie est le fardeau de calcul excessif provoqué par le processus d'expérimentation de modèles différents : la cause est "l'explosion combinatoire" du nombre des modèles neuronales différents qui doivent être exécutés *(Si-Moussa, 2010).*

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

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

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

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

II.A.3. Modélisation des équilibres de phases par les RNA :

La connaissance expérimentale des équilibres de phases est le plus souvent représentée par les grandeurs mesurables telles que la température et la pression d'équilibre ainsi que la composition des phases en équilibre. D'autre part, les relations qui lient les variables d'état d'un système donné, décrivant un état d'équilibre de phases, sont régies par la règle de phases qui définit la variance ou le degré de liberté du système. Bien que les RNA font partie des modèles de boites noires qui représentent une relation empirique entre des ensembles d'entées 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'entées 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 II.A.5*** résume les étapes de la méthodologie utilisée dans ce travail pour la modélisation neuronale des équilibres liquide vapeur de mélanges binaires et de la solubilité de solutés solides dans le dioxyde de carbone supercritique.

II.A.3.1. 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.

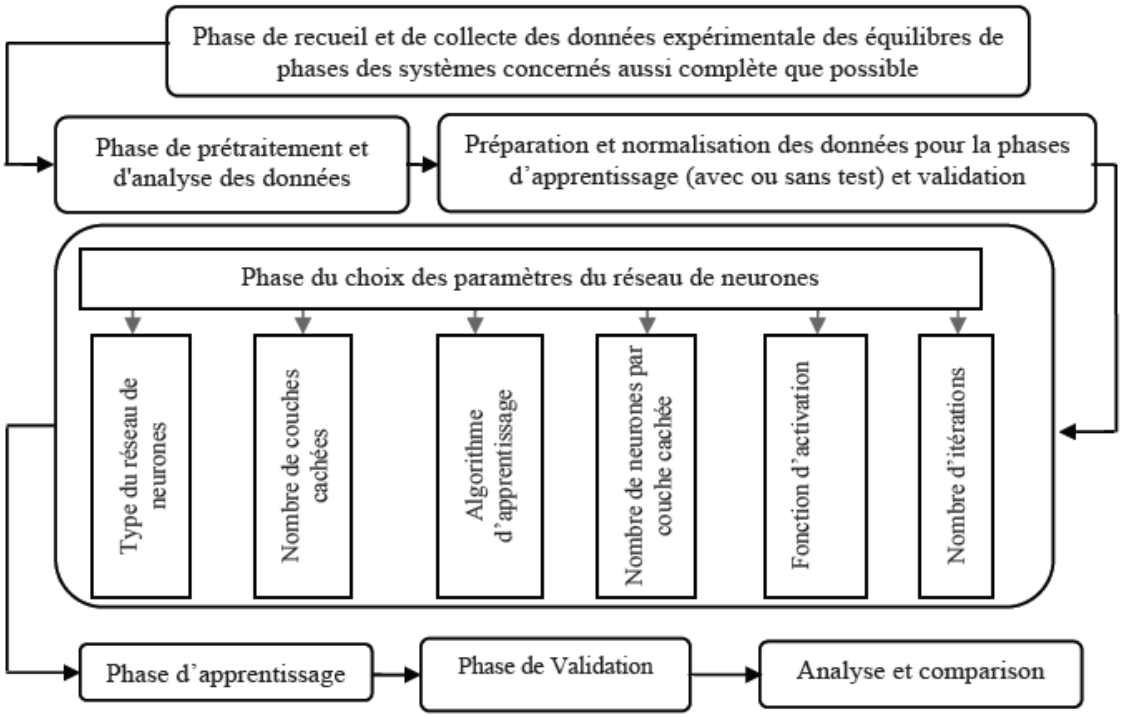


Figure II.A.5 : *Etapes de la procédure de modélisation neuronale des équilibres de phases (Si-Moussa, 2010).*

II.A.3.2. Sélection des variables d'entrées et de sorties :

Le choix de variables pour les entrées et les sorties, pour la modélisation de la solubilité du CO_2 dans les liquides ioniques, adopté dans ce travail repose sur trois critères :

- Respect de la règle des phases pour les variables d'état
- Pour des considérations pratiques le modèle doit représenter un calcul courant dans la conception des procédés
- 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 équations d'etat cubiques. *(Si-Moussa Cherif, 2010)*

II.A.3.3. Normalisation et traitement des données :

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

- La normalisation qui a pour but d'avoir 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 :

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

La fonction ***prestd*** de MATLAB® réalise la normalisation selon l'équation *(II.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 :

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

La fonction ***premnmx*** de MATLAB® réalise la normalisation selon l'équation *(II.5)*, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction ***postmnmx***.

II.A.3.4. Choix des paramètres de RNA :

II.A.3.4.1. Type du réseau :

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

II.A.3.4.2. Nombre de couches cachées :

Comme nous l'avons mentionné plus haut, il n'y a pas de règles générales qui fixent le nombre de couches cachées d'un MLP pour un problème donné. Par conséquent la stratégie d'essai et erreur (trial and error) est la plus raisonnable. Le critère d'arrêt est la capacité de généralisation (phase de validation du réseau) et une fonction de performance donnée. 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 (ERAM) (AARD en anglais), entre la sortie calculée et la sortie cible, à fixer pour la 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. *(Si-Moussa Cherif, 2010)*

II.A.3.4.3. Algorithme d'apprentissage :

En ce qui concerne le choix de l'algorithme d'apprentissage, le programme commence par l'algorithme par défaut de MATLAB®, à savoir l'algorithme de Levenberg-Marquardt ***(trainlm).*** Il utilise ensuite l'algorithme de la régularisation Bayésienne **(trainbr).** Il faut remarquer que ce genre de résultats qui apparaissent souvent contradictoires fait en sorte que la modélisation neuronale soit considérée par certains plus de l'art que de la science.

II.A.3.4.4. Fonction d'activation :

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

II.A.3.4.5. Nombre d'itération :

Le nombre d'itération est lié à un autre facteur, très souvent négligé par certains, qui est l'initialisation des poids synaptiques et les biais des neurones cachés et neurones de sortie. L'utilisation de différentes initialisation aide à éviter le problème 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 avec un nombre suffisant (20 à 30) de différentes initialisations.

II.A.3.5. Apprentissage :

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

II.A.3.6. Validation ou Généralisation :

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

II.A.3.7. Analyse et Comparaison :

La dernière étape est la comparaison des résultats de la modélisation neuronale, sous forme visuelle par des tracés de diagrammes d'équilibre ou de calcul d'erreur des prédictions, avec une corrélation empirique.

II.A.4. Conclusion :

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

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

Partie B : La Modélisation de la Solubilité u CO_2 Supercritique dans les Liquides Ioniques Corrélation Empirique

Contrairement à la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques, très peu de travaux consacrées à la modélisation empirique des gaz dans les liquides ioniques. La recherche bibliographique effectueé dans ce travail indique en fait qu'il existe seulement trois corrélations empiriques, deux pour la solubilité du CO_2 proposées par Torrecilla et al. (2008) (Equation (II.B.1.1) appliquée pour une base de données de cinq systèmes binaires seulement, et par Haghbakhsh et al. (2013) à partir d'une base de données de solubilité du CO_2 dans 27 LIs et un total de 3073 point expérimentaux (Equation (II.B.1.2) et l'autre pour la solubilité de H_2S proposé par Sedghamiz et al. (2015) à partir d'une base de données de solubilité du H_2S dans 14 LIs et un total de 664 point expérimentaux (Equation (II.B.1.3)

$$x_{CO_2} = \beta_0 + \beta_1.T + \beta_2.P + \beta_3.T.P + \beta_4.T^2 + \beta_5.P^2 \qquad \text{(II.B.1.1)}$$

$$x_{CO_2} = A + \frac{B}{T} + C.lnP + \frac{D}{T^2} + E.(lnP)^2 + \frac{F.lnP}{T} + \frac{G}{T^3} + H.(lnP)^3 + \frac{I.(lnP)^2}{T} + \frac{J.lnP}{T^2}$$

(II.B.1.2)

$$\ln\left(x_{H_2S}\right) = A + B.lnT + \frac{C}{lnT} + \frac{D}{T} + E.P.lnP + \frac{F}{\sqrt{P}} \qquad \text{(II.B.1.3)}$$

Où T, P et x sont la température (K), la pression (en kPa) et la solubilité du CO_2 (Fraction molaire), respectivement. Les paramètres β_0- β_5 de l'équation (II.B.1.1) et les paramètres A-J de l'équation (II.B.1.2) et les paramètres A-F de l'équation (II.B.1.3) sont ajustés par régression linéaire multiples à partir des données expérimentales.

Chapitre III

Résultats et interprétation

CHAPITRE III

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de la modélisation de la solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques. C'est une étude comparative entre deux méthodes : la modélisation neuronale et la modélisation par la corrélation empirique. Ce travail est basé sur les données expérimentales d'équilibres de mélanges binaires de dioxyde de carbone supercritique avec 47 liquides ioniques.

Nous allons décrire la base des données élaborée dans le cadre de ce travail, l'algorithme utilisé pour l'élaboration des programmes de calcul MATLAB. Nous présentons ensuite les résultats de calcul et leurs interprétations.

III.2 La modélisation neuronale :

III.2.1 Élaboration de la base de données :

Les données de mesures expérimentales de la solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques sont rapportées, généralement, dans la littérature par les variables intensives : la température T, la pression P et la solubilité x_1 en fraction molaire. La température critique, la pression critique et le facteur acentrique, sont des propriétés physiques des corps purs qui sont nécessaires pour la représentation des équilibres de phases par les équations d'état cubiques. Ces dernières sont utilisées pour la modélisation neuronale et concernent donc 47 liquides ioniques pour un total de 2688 points expérimentaux.

III.2.2. Structure de la base de données :

Dans le but d'éviter les erreurs de saisies, une quantité importante des données expérimentales des 47 composés sélectionnés ont été saisies dans des fichiers Excel à partir des fichiers PDF des références bibliographiques en utilisant les options copier/coller dans des fichiers texte. Ces données concernent la température ($\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{K}$), la pression ($\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{MPa}$), la solubilité ($\boldsymbol{x_1 = x_{CO_2}}$, en fraction molaire), la température critique ($\boldsymbol{T_c}$, $\boldsymbol{K}$), la pression critique ($\boldsymbol{P_c}$, $\boldsymbol{MPa}$) et le facteur acentrique ($\boldsymbol{\omega}$, sans unité). Le tableau III.2.1 montre la source et le domaine des variables intensives ainsi que le nombre de points expérimentaux pour chaque binaire. Le tableau III.2.2 montre les données des propriétés physiques (la température critique ($\boldsymbol{T_c}$, $\boldsymbol{K}$), la pression critique ($\boldsymbol{P_c}$, $\boldsymbol{MPa}$) et le facteur acentrique ($\boldsymbol{\omega}$, sans unité) des liquides ioniques utilisés.

Tableau III.2.1 *Source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA pour le système CO_2-LIs*

N°	Le nom IUPAC du LI	Abréviation	Température (K)	Pression (Mpa)	x_{CO_2}	N	Références
1	1-Bis(2-hydroxyethyl)ammonium acetate	[bheaa]	2.9815e+2 - 3.2815e+2	1.2500e-1 - 1.5150e+0	7.4000e-3 - 1.0760e-1	18	Kurnia et al. (2009)
2	Bis(2-hydroxyethyl)ammonium lactate	[bheal]	2.9815e+2 - 3.2815e+2	1.2100e-1 - 1.5980e+0	3.5000e-3 - 8.3500e-2	18	
3	1-butyl-3-methylidimazolium acetate	[bmim][AC]	2.9800e+2 - 2.9830e+2	1.0200e-2 - 1.9994e+0	1.6200e-1 - 4.5500e-1	9	Yokozeki et al. (2008)
4	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	[bmim][BF4]	2.7847e+2 - 3.6822e+2	5.8700e-1 - 6.7620e+1	1.0220e-1 - 6.0170e-1	104	Kroon et al.(2005)
5	1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	[bmim][PF6]	2.9329e+2 - 3.6354e+2	5.9000e-1 - 7.3500e+1	1.0000e-1 - 6.5000e-1	99	Yokozeki et al. (2008)
6	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[bmim][Tf2N]	2.9754e+2 - 3.4451e+2	6.0000e-1 - 3.1720e+1	2.1320e-1 - 8.0410e-1	78	Oh et Lee. (2006)
7	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide	[bmmim][Tf2N]	2.9815e+2 - 3.4315e+2	9.9000e-3 - 1.8997e+0	2.0000e-3 - 3.8200e-1	36	Tagiuri et al. (2014)
8	1-butyl-1-methylpyrrolidinium methylsulfate	[BMP][MeSO4]	3.0315e+2 - 3.7315e+2	3.0700e+0 - 9.7300e+1	2.8700e-1 - 6.0490e-1	40	Yim et al. (2011)
9	1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[BMP][Tf2N]	3.0315e+2 - 3.7315e+2	6.8000e-1 - 6.2770e+1	2.2760e-1 - 8.0290e-1	72	
10	1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate	[BMP][TFO]	3.0315e+2 - 3.7335e+2	1.8800e+0 - 7.0200e+1	2.5830e-1 - 7.0580e-1	64	Song et al. (2010)
11	1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[C2mim][Tf2N]	2.9216e+2 - 3.6355e+2	6.2000e-1 - 4.7850e+1	2.2100e-1 - 7.5000e-1	80	Carvalho et al. (2009)
12	1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	[C2mim][TFO]	3.0385e+2 - 3.4455e+2	8.0000e-1 - 3.7800e+1	1.7940e-1 - 6.2680e-1	55	Shin et Lee. (2008)
13	1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide	[C4mim][DCA]	2.9336e+2 - 3.6325e+2	1.0180e+0 - 7.3640e+1	2.0000e-1 - 6.0100e-1	40	Carvalho et al. (2009)
14	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[C4mim][Tf2N]	2.9265e+2 - 3.6326e+2	6.2900e-1 - 4.9990e+1	2.3100e-1 - 8.0100e-1	68	
15	1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	[C4mim][TFO]	3.0385e+2 - 3.4455e+2	8.5000e-1 - 3.7500e+1	2.1820e-1 - 6.7200e-1	65	Shin et Lee. (2008)
16	1-methyl-3-pentyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[C5mim][Tf2N]	2.9815e+2 - 3.5315e+2	7.0200e-1 - 5.6153e+1	2.1200e-1 - 8.0200e-1	63	Carvalho et al. (2009)
17	1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[C6mim][Tf2N]	3.0470e+2 - 3.4540e+2	1.4000e+0 - 3.9000e+1	3.2210e-1 - 8.3330e-1	90	Shin et al. (2008)
18	1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	[C6mim][TFO]	3.0385e+2 - 3.4455e+2	1.2500e+0 - 3.6300e+1	2.8850e-1 - 7.1710e-1	70	Shin et Lee. (2008)
19	1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl)sulfonylimide	[C8mim]{Tf2N]	3.0315e+2 - 3.5315e+2	1.1230e-1 - 2.0628e+0	3.1100e-2 - 4.0120e-1	42	Jalili et al. (2012)
20	1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	[C8mim]{TFO]	3.0385e+2 - 3.4455e+2	6.8000e-1 - 3.4000e+1	2.1660e-1 - 7.4140e-1	65	Shin et Lee. (2008)
21	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[emim][Tf2N]	3.1210e+2 - 4.5049e+2	6.2600e-1 - 1.4402e+1	1.2300e-1 - 5.9300e-1	98	Yokozeki et al. (2008)
22	1-ethyl-3-methylimidazolium acetate	[emim][AC]	2.9810e+2 - 3.4820e+2	1.0000e-2 - 1.9998e+0	9.4000e-2 - 4.2800e-1	27	Shiflett et Yokozeki (2009)

23	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	[emim][EtSO4]	3.0315e+2 - 3.5315e+2	1.2200e-1 - 1.5468e+0	8.0000e-3 - 1.3200e-1	39	Jalili et al. (2010)
24	1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	[emim][PF6]	3.0814e+2 - 3.6603e+2	1.4900e+0 - 9.7100e+1	1.0400e-1 - 6.1900e-1	74	Shariati, et Peters (2004)
25	1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate	[emim][TFA]	2.9810e+2 - 3.4820e+2	1.0000e-2 - 1.9996e+0	1.0000e-3 - 2.8200e-1	27	Shiflett et Yokozeki (2009)
26	Ethyldimethylpropylammonium bis (trifluoro methyl sulfonyl)imide	[EMMP][Tf2N]	3.1315e+2 - 3.3315e+2	9.8000e+1 - 1.9000e+4	1.8200e-1 - 3.1650e+1	39	Zoubeik et Henni. (2014)
27	2-hydroxyethanaminium acetate	[hea]	2.9815e+2 - 3.2815e+2	1.1600e-1 - 1.5420e+0	8.1000e-3 - 1.4420e-1	18	Kurnia et al. (2009)
28	2-hydroxyethanaminium lactate	[hel]	2.9815e+2 - 3.2815e+2	1.2700e-1 - 1.5560e+0	3.4000e-3 - 1.0560e-1	18	
29	2-hydroxy-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylethanaminium acetate	[hhemea]	2.9815e+2 - 3.2815e+2	1.2400e-1 - 1.5420e+0	2.4000e-3 - 7.6100e-2	18	
30	2-hydroxy-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylethanaminium lactate	[hhemel]	2.9815e+2 - 3.2815e+2	1.5400e-1 - 1.5620e+0	2.7000e-3 - 7.7600e-2	18	
31	1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	[hmim][BF4]	2.9318e+2 - 3.6816e+2	5.4000e-1 - 8.6600e+1	1.0300e-1 - 7.0300e-1	104	Costantini et al. (2005)
32	1-hexyl-3-methylimidazolium methyl-sulfate	[hmim][MeSO4]	3.0315e+2 - 3.7315e+2	8.7000e-1 - 5.0140e+1	1.5800e-1 - 6.0200e-1	48	Yim et Lim. (2013)
33	1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	[hmim][PF6]	2.9831e+2 - 3.6358e+2	6.4000e-1 - 9.4600e+1	9.8000e-2 - 7.2700e-1	98	Shariati, et Peters (2004)
34	1-Hexyl-3-methylimidazolium	[hmim][Tf2N]	2.8190e+2 - 3.4860e+2	9.0000e-3 - 1.9763e+0	1.0000e-3 - 5.3900e-1	36	Yokozeki et al. (2008)
35	1-hexyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	[hmim][TFO]	3.0315e+2 - 3.7315e+2	1.4200e+0 - 1.0012e+2	2.6700e-1 - 8.1600e-1	64	Yim et Lim. (2013)
36	1-hexyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[HMP][Tf2N]	3.0315e+2 - 3.7315e+2	1.0600e+0 - 4.7550e+1	2.7780e-1 - 8.1050e-1	64	Yim et al. (2011)
37	N-methyl-2-hydroxyethylammonium acetate	[m_2_HEAA]	3.1293e+2 - 3.6361e+2	8.4000e-1 - 8.0500e+1	1.5700e-1 - 5.0000e-1	42	Mattedi.et al. (2011)
38	N-methyl-2-hydroxyethylammonium formate	[m_2_HEAF]	2.9321e+2 - 3.6342e+2	4.9400e-1 - 5.2910e+1	5.7000e-2 - 5.3400e-1	80	
39	1-n-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	[Omim][BF4]	3.0779e+2 - 3.6329e+2	5.7100e-1 - 7.1040e+3	1.0050e-1 - 7.5230e-1	100	Gutkowski et al. (2006)
40	1-octyl-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[OMP][Tf2N]	3.0315e+2 - 3.7315e+2	5.1000e-1 - 3.5920e+1	2.4090e-1 - 8.1760e-1	72	Yim et al. (2011)
41	N-methyl-n-pentylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[P(5)mpyrr][Tf2N]	2.9815e+2 - 3.4315e+2	9.7000e-3 - 1.9002e+0	2.0000e-3 - 4.0600e-1	36	Tagiuri et al. (2014)
42	trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoro-methylsulfonyl)imide	[P14,6,6,6][Tf2N]	2.9335e+2 - 3.7535e+2	5.3000e-1 - 2.2200e+1	3.6030e-1 - 8.2580e-1	90	Song et al. (2010)
43	tributylmethylphospho-nium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide	[P4441][Tf2N]	2.9815e+2 - 3.4315e+2	9.9000e-3 - 1.8999e+0	3.0000e-3 - 3.9300e-1	36	Tagiuri et al. (2014)
44	1,2,3-Tris(diethylamino) cyclopropenylium dicyanamide	[TDC][DCN]	3.1315e+2 - 3.3315e+2	1.0000e-2 - 1.9007e+0	1.7500e-1 - 2.4030e+1	38	Zoubeik et Henni. (2014)
45	1,2,3-Tris(diethylamino)cyclopropenylium bis(trifluoro methane sulfonyl)imide	[TDC][Tf2N]	3.1315e+2 - 3.3315e+2	9.7000e-3 - 1.8998e+0	2.3000e-1 - 3.6000e+1	39	
46	trihexyltetradecylphosphonium chloride	[THTDP][CI]	3.0255e+2 - 3.6368e+2	1.6800e-1 - 2.4570e+1	1.1900e-1 - 8.0000e-1	69	Carvalho et al. (2010)
47	trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[THTDP][TF2N]	2.9288e+2 - 3.6353e+2	1.0600e-1 - 7.2185e+1	1.6900e-1 - 8.7900e-1	120	

Tableau III.2.2: *Propriétés physiques des LI utilisés dans ce travail pour le système CO_2-LIs*

N°	LI	T_c (K)	P_c (MPa)	ω	Références
1	[bheaa]	836,38	3,49	1,2876	Sedghamiz et al. (2015)
2	[bheal]	950,45	3,32	1,666	
3	[bmim][AC]	847,3	2,45	0,6681	
4	[bmim][BF4]	632,3	2,04	0,8489	
5	[bmim][PF6]	708,9	1,73	0,7553	
6	[bmim][Tf2N]	831,39	2,76	1,289	
7	[bmmim][Tf2N]	1255,8	2,031	0,3193	Tagiuri et all. (2014)
8	[BMP][MeSO4]	1023,74	3,09	0,42	Sedghamiz et al. (2015)
9	[BMP][Tf2N]	1209,16	2,48	0,32	
10	[BMP][TFO]	933,39	2,5859	0,6099	
11	[C2mim][Tf2N]	788,05	3,31	1,225	Carvalho et al. (2009)
12	[C2mim][TFO]	756,89	3,48	0,783	Shin et Lee (2008)
13	[C4mim][DCA]	782,96	2,44	0,8419	Carvalho et al. (2009)
14	[C4mim][Tf2N]	831,39	2,69	1,289	
15	[C4mim][TFO]	796,73	2,81	0,879	Shin et Lee (2008)
16	[C5mim][Tf2N]	1249,43	2,63	0,4123	Sedghamiz et al. (2015)
17	[C6mim][Tf2N]	876,24	2,22	1,327	Shin et al. (2008)
18	[C6mim][TFO]	837,5	2,31	0,963	Shin et Lee (2008)
19	[C8mim][Tf2N]	1311,7	2,096	0,4453	Jalili et al. (2012)
20	[C8mim][TFO]	879,6	1,94	1,031	Shin et Lee (2008)
21	[emim][Tf2N]	788,05	3,31	1,225	Sedghamiz et al. (2015)
22	[emim][AC]	807,1	29,2	0,5889	
23	[emim][EtSO4]	1061,1	4,04	0,3369	
24	[emim][PF6]	663,5	1,95	0,6708	
25	[emim][TFA]	824,67	28,86	0,6808	
26	[EMMP][Tf2N]	1038,7	2,588	0,3334	Zoubeik et Henni (2014)
27	[hea]	710,66	4,64	0,8087	Sedghamiz et al. (2015)
28	[hel]	821,61	4,35	1,2287	
29	[hhemea]	853,92	2,93	1,3308	
30	[hhemel]	970,51	2,82	1,6719	
31	[hmim][BF4]	679,1	1,79	0,9258	
32	[hmim][MeSO4]	1110,84	2,9611	0,4899	Yim et Lim. (2013)
33	[hmim][PF6]	759,16	1,55	0,938	Sedghamiz et al. (2015)
34	[hmim][Tf2N]	876,24	2,22	1,327	
35	[hmim][TFO]	1055,6	2,4954	0,489	
36	[HMP][Tf2N]	1235,15	2,1694	0,409	Yim et al. (2011)
37	[m_2_HEAA]	715,66	3,33	0,9836	Mattedi et al.. (2011)
38	[m_2_HEAF]	698,95	4,14	0,9359	
39	[Omim][BF4]	726,1	1,6	0,9954	Sedghamiz et al. (2015)
40	[OMP][Tf2N]	1263,019	1,9219	0,5011	Yim et al. (2011)
41	[P(5)mpyrr][Tf2N]	1221,9	1,828	0,2603	Tagiuri et all. (2014)
42	[P14,6,6,6][Tf2N]	1604,75	0,8513	0,7748	Song et al. (2010)
43	[P4441][Tf2N]	1155	1,173	0,5207	Tagiuri et all. (2014)
44	[TDC][DCN]	1073,7	1,615	1,0726	Zoubeik et Henni (2014)
45	[TDC][Tf2N]	1255,7	1,803	0,5876	
46	[THTDP][Cl]	1225,8	7,95	0,7698	Sedghamiz et al. (2015)
47	[THTDP][NTf2]	1588,22	8,511	0,8801	

On donne un échantillon de la structure de la base de données pour le composé [C8mim][Tf2N] saisie à partir du travail de Jalili et al. (2012).(Tableau III.2.3).

Tableau III.2.3 *: les données expérimentales (Température, Pression, Solubilité de (CO_2), Température critique, Pression critique et le facteur acentrique) de [C8mim][Tf2N] (Amir Hossein Jalili et al. (2012)*

[C8mim][Tf2N]	***T (K)***	***P (MPa)***	***x_1***	***Tc (K)***	***Pc (MPa)***	***ω***
	303,15	0,1123	0,0415	1311,7	2,096	0,4453
	303,15	0,2488	0,0896	1311,7	2,096	0,4453
	303,15	0,4147	0,138	1311,7	2,096	0,4453
	303,15	0,6362	0,2019	1311,7	2,096	0,4453
	303,15	0,94	0,2753	1311,7	2,096	0,4453
	303,15	1,2389	0,3384	1311,7	2,096	0,4453
	303,15	1,5893	0,4012	1311,7	2,096	0,4453
	313,15	0,1193	0,0385	1311,7	2,096	0,4453
	313,15	0,2645	0,0836	1311,7	2,096	0,4453
	313,15	0,4405	0,1297	1311,7	2,096	0,4453
	313,15	0,6761	0,1905	1311,7	2,096	0,4453
	313,15	1,0001	0,2612	1311,7	2,096	0,4453
	313,15	1,3171	0,3243	1311,7	2,096	0,4453
	313,15	1,6922	0,3846	1311,7	2,096	0,4453
	323,15	0,1258	0,0362	1311,7	2,096	0,4453
	323,15	0,2793	0,0786	1311,7	2,096	0,4453
	323,15	0,4649	0,1227	1311,7	2,096	0,4453
	323,15	0,7138	0,1806	1311,7	2,096	0,4453
	323,15	1,0567	0,2486	1311,7	2,096	0,4453
	323,15	1,3932	0,3095	1311,7	2,096	0,4453
	323,15	1,7909	0,3685	1311,7	2,096	0,4453
	333,15	0,1321	0,0342	1311,7	2,096	0,4453
	333,15	0,2934	0,0746	1311,7	2,096	0,4453
	333,15	0,488	0,117	1311,7	2,096	0,4453
	333,15	0,7501	0,1725	1311,7	2,096	0,4453
	333,15	1,1105	0,2407	1311,7	2,096	0,4453
	333,15	1,465	0,2975	1311,7	2,096	0,4453
	333,15	1,8856	0,3562	1311,7	2,096	0,4453
	343,15	0,1381	0,0326	1311,7	2,096	0,4453
	343,15	0,3069	0,0711	1311,7	2,096	0,4453
	343,15	0,5101	0,1123	1311,7	2,096	0,4453
	343,15	0,7845	0,1659	1311,7	2,096	0,4453
	343,15	1,1616	0,2318	1311,7	2,096	0,4453
	343,15	1,5345	0,2881	1311,7	2,096	0,4453
	343,15	1,976	0,3445	1311,7	2,096	0,4453
	353,15	0,144	0,0311	1311,7	2,096	0,4453
	353,15	0,3196	0,0686	1311,7	2,096	0,4453
	353,15	0,5314	0,1087	1311,7	2,096	0,4453
	353,15	0,8176	0,1614	1311,7	2,096	0,4453
	353,15	1,2116	0,2273	1311,7	2,096	0,4453
	353,15	1,6008	0,2841	1311,7	2,096	0,4453
	353,15	2,0628	0,3433	1311,7	2,096	0,4453

III.2.3 Normalisation des données

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

$$Valeur\ normalisée = \frac{2(Valeur\ réelle - Minimum)}{Maximum - Minimum} - 1 \qquad \text{(III.2.1)}$$

La fonction **premnmx** de MATLAB® réalise la normalisation selon l'équation (III.2.1), la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction **postmnmx**. Le tableau III.2.4 donne le minimum et le maximum utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des entrées et des sorties du RNA.

Tableau III.2.4 : *Minimums et Maximums utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données.*

	T (K)	***P (MPa)***	***x_1***	***T_c (K)***	***P_c (MPa)***	***ω***
Minimum	278,47	0,009	0,001	632,3	0,85	0,2603
Maximun	450,49	100,12	0,879	1604,75	29,20	1,6719

Parmi les six variables sélectionnées, cinq (Température, pression, température critique, pression critique, facteur acentrique) sont choisies comme entrées, la solubilité x_1 est choisie comme sortie. Le choix des variables d'entrée et de sortie s'articule sur les points suivant :

- Respect de la règle de phases, on fixe deux variables intensives (température et pression) et on calcule la solubilité (la composition de la phase liquide).
- On utilise les propriétés physiques du LI pour différencier entre les données d'équilibres des différents LIs.
- Les propriétés physiques sont choisies d'une part, parce que nous voulons utiliser les mêmes données communément utilisées dans la modélisation des équilibres de phases par les équations d'état cubiques et d'autres part ce choix a été adopté avec succès dans des plusieurs travaux antérieurs (Si-Moussa et al. (2008a), Si-Moussa et al. (2008b), Si-Moussa et al. (2008c), Si-Moussa et al. (2009a), Si-Moussa et al. (2009b), Faundez et al. (2010), Faundez et al. (2011), Mandal et Jana (2013)). Le calcul de la solubilité est schématisé par la figure III.1.1.

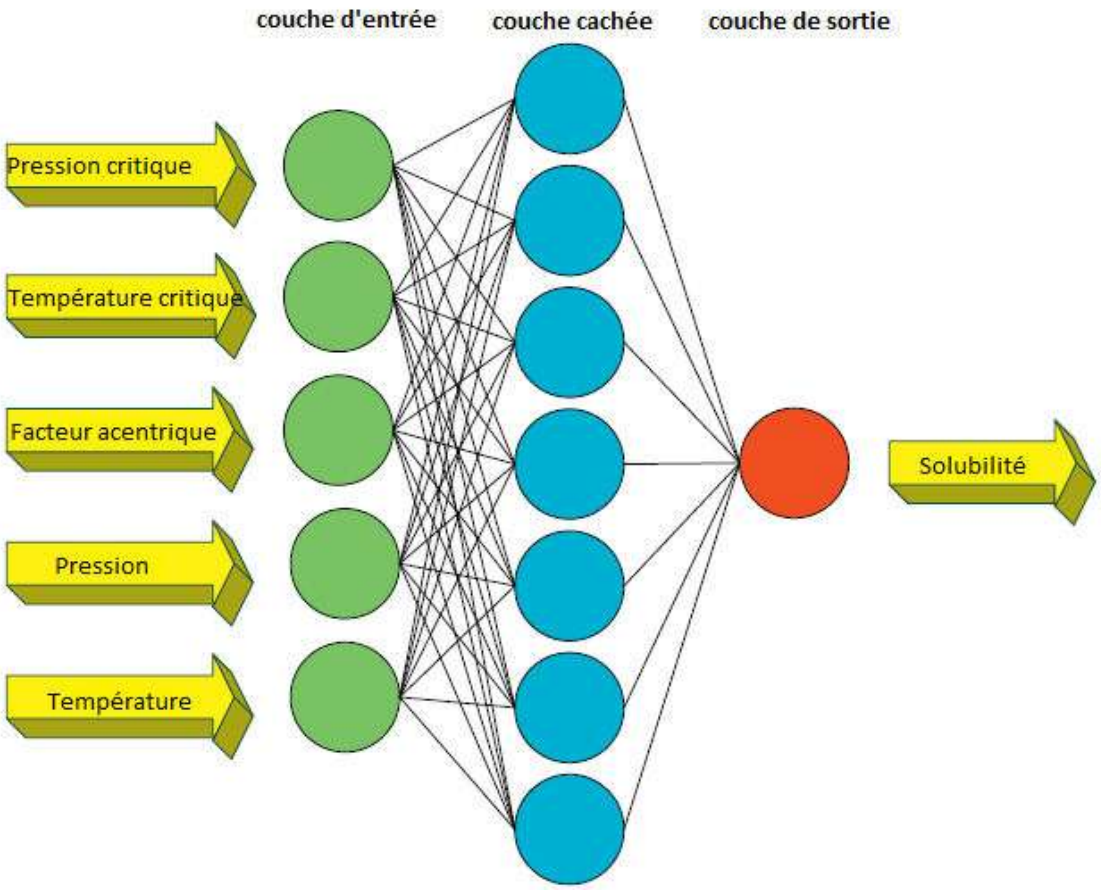


Figure III.1.1 : *Topologie du réseau de neurones artificiels pour la modélisation de la solubilité de CO_2 supercritique dans les liquides ioniques*

III.2.4 Choix des paramètres du RNA

Le réseau de neurones de type feedforward (FFNN) et le type de RN par défaut du programme de langage de calcul scientifique MATLAB®. La version 7.10.0.499 (R210a) de ce programme a été est utilisée tout au long de ce travail. Une couche cachée et la fonction ***newff,*** qui correspond au RN de type FFNN, sont choisies initialement avec l'algorithme d'apprentissage de Levenberg- Marquardt (la fonction ***trainlm*** de MATLAB®) avec l'option d'apprentissage atténué pour éviter le sur-apprentissage. La procédure commence par la fonction de transfert sigmoïde logarithmique (fonction ***logsig*** de MATLAB®) ensuite la fonction sigmoïde tangente hyperbolique (fonction ***tansig*** de MATLAB®) pour les couches cachées et la fonction linéaire (fonction ***purelin*** de MATLAB®) pour la couche de sortie.

Une fois les limites inférieure et supérieure du nombre de neurones dans une couche cachée sont fixées le nombre de neurones est modifié en ajoutant chaque fois un neurone.

Les résultats des différentes exécutions du programme élaboré montrent, pour ce système, que l'algorithme d'apprentissage de rétro-propagation de Levenberg-Marquardt (fonction ***trainlm*** de MATLAB®) donne les meilleurs résultats. Le tableau III.2.5 rassemble

les détails du modèle neuronal optimisé pour le système CO_2-LIs. Tandis que le tableau III.2.6 montre les matrices des poids synaptiques et les vecteurs de biais des couches cachées et de la couche de sortie. Les matrices w^I , w^{h1} et w^{h2} sont de dimensions (25x5), (22x25) et (1x22) respectivement.

Tableau III.2.5 : *Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de la solubilité du système CO_2-LIs*

Type du réseau	FFNN-BP (Fonction ***newff*** *de* MATLAB®)	
Couche	**Nb. de neurones**	**Fonction d'activation**
Couche Entrée	5	……..
1er **Couche Cachée**	25	Sigmoïde logarithmique (Fonction ***logsig*** *de* MATLAB®)
2ème couche cachée	22	Sigmoïde logarithmique (Fonction ***logsig*** *de* MATLAB®)
Couche Sortie	1	Linéaire (Fonction ***purelin*** *de* MATLAB®)
Algorithme d'apprentissage	Rétropropagation de Levenberg-Marquardt. (Fonction ***trainlm*** *de* MATLAB®)	

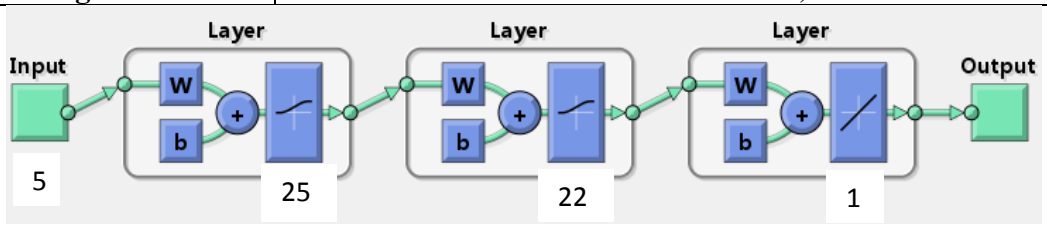


Tableau III.2.6 : *Poids et biais du RNA optimal pour les systèmes CO_2-LIs*

1er tableau :(couche d'entrée- couche cachée1)

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée1					
poids					**biais**
w^I_{j1}	w^I_{j2}	w^I_{j3}	w^I_{j4}	w^I_{j5}	b^{h1}_j
1,5346	5,6590	0,8586	-4,6095	-1,7096	2,2690
-1,4521	-0,5241	5,8057	-3,6694	0,5459	0,1836
-1,5785	2,4277	-1,2662	-6,2397	-0,1193	-3,4402
-3,5227	2,4043	1,6947	1,4036	-8,4684	-0,5539
1,7960	-0,9724	7,1339	-3,7554	-1,4206	-0,3244
0,4466	12,6492	-1,7101	1,5795	-1,7226	12,9363
3,9402	-8,3425	-1,1450	-0,2301	0,1485	-5,7905
-6,5045	2,6434	9,6612	-1,4851	-4,6532	-1,0789
1,2260	-1,6299	-5,6874	4,7991	4,6456	-2,4379
0,6981	-8,3016	10,4960	1,1690	0,3500	-1,5245
-1,1540	-3,1349	-4,6539	3,2350	-2,6243	-2,0006
0,5389	-0,9039	5,8184	-3,9874	-6,7049	-0,9234
3,4122	-3,8373	1,2147	3,0621	1,2735	-0,9451
2,6218	-2,4140	3,2662	-2,1874	3,9248	0,1568
-0,8875	-5,1893	-4,3304	2,6448	-0,5469	-6,8233
0,4434	-5,1379	-0,9505	-4,5978	6,0998	-4,4254

-0,9513	0,9085	1,4238	9,0238	1,9727	5,2841
0,5819	0,4654	4,5252	-1,4531	6,5138	0,2168
3,9211	10,2274	0,3511	-0,7608	0,0044	12,8376
1,0900	0,1913	8,5658	0,3041	-0,6670	-2,4979
-2,4372	15,2328	-0,0660	1,5329	9,7627	14,3446
-4,3568	2,4672	1,3087	-2,2926	2,9508	-2,1466
-4,3713	9,9689	-0,3024	-0,2242	-0,8667	4,9364
0,4645	-0,1415	7,0198	2,8649	2,2227	4,3111
3,6180	-5,2663	0,3443	0,1379	-2,9474	-2,1932

Tableau III.2.6 : (suite)

2ème tableau :(couche cachée1- couche cachée2)

Connexions **1er Couche cachée – 2ème Couche cachée**					
Poids					
w^{h1}_{j1}	w^{h1}_{j2}	w^{h1}_{j3}	w^{h1}_{j4}	w^{h1}_{j5}	w^{h1}_{j6}
3,84718311	-1,38825341	-0,62530295	0,0462681	-1,99074781	2,59461194
-1,09120147	-0,40884893	-0,41638073	-0,58075937	1,78477725	0,29311812
-1,06057938	-0,92674151	-0,80278645	-0,5050724	-0,47531795	-0,10284159
1,08080253	-0,67970283	-0,80939267	-1,14787174	0,74850644	0,14718515
-1,50294086	-0,09766234	-1,96380879	0,28527223	-0,59809616	0,13980202
1,07993887	-2,44229254	1,05176533	-2,85556855	1,75383716	-4,44861779
1,25620122	0,41963519	0,87479522	-1,65344479	1,76308881	-0,53931991
0,71242604	0,96808246	-1,4378078	1,82207717	-2,45514499	-3,33626466
-0,3058511	-0,3305703	-0,84651929	-0,51098351	0,19805624	1,47929775
0,50420978	-0,37744638	1,14307954	2,53347438	-2,01084485	6,27624913
-0,9475587	-2,44890822	-3,94805695	2,10198778	3,33297714	5,64100114
-1,83047026	-0,14238577	-3,70999261	-0,57471787	-1,82945223	-4,20029649
1,06418475	-0,54845123	0,47408645	2,06399897	-1,40322198	-1,55254071
1,45476082	-0,17123423	0,99492032	0,81869322	-1,32543479	-0,42855123
0,0724752	-0,4188338	-1,79855742	2,75968474	-3,41802154	-3,00838452
0,05281889	-3,84419047	-4,63897534	0,20318332	3,72086064	3,97513385
0,45124105	-0,52241223	-1,43168471	-1,08343858	-0,31586241	-0,66642294
-1,00373666	0,34606841	3,16491925	1,29842467	0,85186847	-3,79486136
-3,39956071	0,27418835	-2,49961999	-1,65164454	-0,69221979	3,22400768
-0,42820877	0,92689737	-0,23016127	0,55474219	-0,34790968	-1,21849845
-0,09608724	0,50058182	-3,20344497	-1,23631195	-1,90367649	-2,59390405
-1,15721953	0,92587894	-0,75338236	1,43197617	0,34956527	3,84929125

Tableau III.2.6 : (suite)

Connexions 1er Couche cachée – 2ème Couche cachée					
Poids					
w^{h1}_{j7}	w^{h1}_{j8}	w^{h1}_{j9}	w^{h1}_{j10}	w^{h1}_{j11}	w^{h1}_{j12}
-1,88950283	2,00668372	-2,91126439	1,45162588	-0,41765378	-4,08582523
-3,36416108	-0,93626631	-1,4068794	-1,99048306	-0,04233637	0,74730032
-0,8177793	0,6494399	-1,8294724	1,51450726	0,65037527	-0,90108699
3,12461394	2,08193564	0,98987216	-3,77227433	0,38244887	-1,36089894
-0,76444243	1,99809229	-0,17490821	0,12898105	-0,66583292	-1,56095897
3,61598032	-2,35037487	2,78076133	0,95259541	3,00386278	2,53384387
-1,58749229	-1,5131759	0,99468597	-1,40092321	0,70893201	1,68953959
-0,13918028	0,85435832	-0,45891155	1,12857168	-0,2986297	0,7371668
3,57145423	0,20655068	1,22371045	-0,85202664	0,18600427	1,27688279
-2,10182607	2,70072573	1,05060068	-3,02087086	-5,45246501	3,60984724
-2,61063418	-0,87197293	3,27582422	1,50011276	-4,15503528	-0,90377915
1,7993482	5,22337757	1,00839866	-1,13411341	0,17440007	-0,17801348
1,75131317	0,0773355	0,91084308	-1,4814214	0,4284709	-3,10878434
0,44435614	-0,39275232	-1,28174122	-2,7715707	-0,19989858	2,482279
-2,5209655	1,03500782	0,56349081	-2,25216475	-0,19340893	1,8664168
-2,15724608	-1,85379626	1,08656917	3,26243376	-3,21244045	-0,2248702
-0,71242703	0,53092307	0,83422504	-1,78527847	0,61546442	2,10445751
1,26383596	-0,71342322	1,90687127	-2,91286	0,93048903	3,13282913
-0,92031197	-1,6785802	1,36493093	1,55938433	0,79779446	-3,83846288
1,11072902	-1,65543747	0,29171976	1,51872685	0,34062151	-0,5120875
-0,16930285	1,00165503	0,2010807	3,25220277	-0,27779877	1,53092056
-2,50153358	-2,68635875	-0,64298531	1,30710544	-1,98245286	1,94403867

Tableau III.2.6 : (suite)

Connexions 1er Couche cachée – 2ème Couche cachée						
Poids						
w^{h1}_{j13}	w^{h1}_{j14}	w^{h1}_{j15}	w^{h1}_{j16}	w^{h1}_{j17}	w^{h1}_{j18}	w^{h1}_{j19}
-1,73555518	0,21354781	0,08344947	-0,30979224	0,83327598	-2,16021482	4,58722237
3,83940121	-2,54554836	0,62745389	-0,44189615	1,26837663	-2,4781166	1,1312094
1,62479122	1,35920018	1,90802527	0,96542041	1,34016103	0,23783491	2,4907454
-0,90848344	-1,75275604	-1,86818021	-0,02547536	-0,9269191	-1,35036639	-0,15606157
-0,26139642	-1,21148535	-0,01519431	0,20083002	-1,40772815	-1,87638668	-0,62722684
-1,8523954	1,09961645	-1,98015896	1,96805671	6,01119928	-2,19899349	-2,0132692
2,16419988	-2,1477529	1,54726894	-1,38514556	-1,42810895	0,24348508	-1,43874538
0,08489838	-0,20865356	3,40515696	-1,52496699	1,80220895	0,68584819	-0,77275803
-1,633294	0,88424962	-0,12570923	1,0843432	-1,24969968	-1,3465423	-1,96688563
1,2937954	-2,72072913	-0,33368014	3,24568407	0,05527756	0,01148825	4,83937576
-1,02629518	-2,81068751	-3,96777702	4,3870413	-2,98448741	-3,54932256	6,82654771
0,43632164	1,12568176	-0,62623184	1,78914936	0,22942958	1,652697	-0,89655452
-0,93780762	-0,2925945	0,29925116	0,39784985	-0,43101865	-0,41688531	2,99957013
2,0577219	0,87289598	-0,41612819	0,78804927	-0,02064857	-0,29941451	-0,28164364
2,36712747	0,33581595	2,8187853	0,45811492	0,809807	-2,8828463	0,04989091

-1,21694302	-1,73116322	-0,48423149	3,16520328	-3,39436007	-1,27835407	6,00152231
0,33313181	-0,49182334	0,79085614	0,56800462	-0,53487093	2,74936999	-2,01454454
3,20710337	-0,81357273	-1,44544289	0,68479735	0,69611817	2,08446461	-2,99043432
-1,52780382	-0,51271301	-2,02553378	-0,27819722	-0,17947783	0,9589863	2,73356582
-1,8996582	2,17137238	1,22156823	0,41706922	-2,87293433	-0,88498037	-0,45810833
2,45340576	-1,78423654	0,38643764	1,99479661	0,52295507	-1,23870985	-0,38666513
0,96648513	-0,20290623	1,15914401	-2,25245875	-6,19667094	2,68228131	0,73875199

Tableau III.2.6 : (suite)

Connexions 1er Couche cachée – 2ème Couche cachée						
Poids						Biais
w^{h1}_{j20}	w^{h1}_{j21}	w^{h1}_{j22}	w^{h1}_{j23}	w^{h1}_{j24}	w^{h1}_{j25}	$b^{h2}j$
-4,56005501	0,931753	0,61155867	5,00157513	0,46567121	-0,0236634	-0.8081
2,55550407	1,64898651	0,42375335	-0,68293642	1,37376475	1,85038815	0.3103
0,27806585	0,91064939	1,05743384	2,40118536	1,34681459	-0,54824571	-2.4822
-0,52047627	0,3063414	1,16882267	0,75177686	3,82453831	0,42172216	-0.3093
1,00194785	1,84419515	0,8749755	1,05000523	2,70168585	0,28286582	1.0277
3,36340344	-4,54443891	-0,33662306	2,98941833	-0,85674841	-0,0337999	-1.3120
-0,28530313	1,23440592	0,95299507	-0,54090746	2,34208759	1,26215334	-0.3151
-2,5398907	0,67794591	-0,31784531	-2,11679053	0,35143448	-0,88487217	2.3210
-0,20078633	-0,75461224	0,89177638	0,37401187	1,76594152	-0,33430116	-1.1620
-2,73897472	6,5688475	-3,01905225	3,02745275	3,72229333	-1,9291126	-5.5377
2,75268073	6,17572685	-2,13522223	5,7413074	1,65135589	-5,70506115	-1.2505
-4,37194484	-2,44667489	1,79658953	-3,22383133	3,25867913	-2,88608119	-0.0861
2,38438392	-0,01113671	-2,08144486	0,1800015	0,89297651	0,39669046	0.1673
-0,91749777	-1,8416943	-1,07244892	-0,78006105	-2,19480644	-0,14415511	0.4986
-1,33499457	-0,27395907	-0,54176173	-0,82300377	2,1168861	-0,02176994	0.7296
1,13501812	6,80452458	-2,04193177	7,35930163	2,4574003	-3,88130294	-2.2413
-0,01290147	1,06447809	-0,27051149	-0,95982796	-2,94966655	-1,28031385	0.9974
2,9924016	-0,94373016	-2,58768589	-5,17954509	1,75812978	-1,20449245	-0.3814
-0,96806937	2,33712305	0,08270549	1,26771943	0,93606228	-1,77856104	-3.3926
1,09311115	-0,01827987	0,0914715	0,30639274	0,10737975	-1,1715567	0.6600
-1,87847808	1,42598673	-1,31244026	-1,19511341	1,47355291	-0,24821709	-0.3704
-1,38127084	2,8936529	2,07761883	-1,12371807	-2,01794338	0,32789141	1.3747

Tableau III.2.6 : (suite)

3ème tableau :(couche cachée2- couche de sortie)

Connexions 2ème Couche - Cachée de sortie	
Poids	Biais
w^{h2}_{j1}	b_{ok}
-6.08666	-0,43612
-4.15725	
4.86342	
-3.83307	
5.21560	
-2.99680	
4.87853	
3.47846	
5.03265	
3.31283	
-5.05992	
-5.41126	
2.97820	
5.42867	
-4.68907	
5.10530	
-6.19041	
-5.27581	
2.69235	
-4.31876	
-4.06515	
-5.25146	

III.2.5 Validation :

Pour évaluer la capacité prédictive de model neuronal, celui-ci doit être testé pour des données qui ont été exclues de la base d'apprentissage. Par conséquent le vecteur de régression linéaire des sorties calculées par le RNA optimisé et les sorties cibles (expérimentales) avec le tracé de cette régression ont été utilisés comme critère d'évaluation de la capacité prédictive du RNQ optimisé. Ceux-ci sont obtenus facilement à l'aide de la fonction ***postreg*** de MATLAB®.

La figure III.2.2 montre la courbe de régression linéaire de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour la phase de validation avec un vecteur de

régression approchant l'idéal [α (pente), β (ordonnée à l'origine), R (coefficient de corrélation)] = [1, 6.1 $.10^{-005}$, 0.99859].

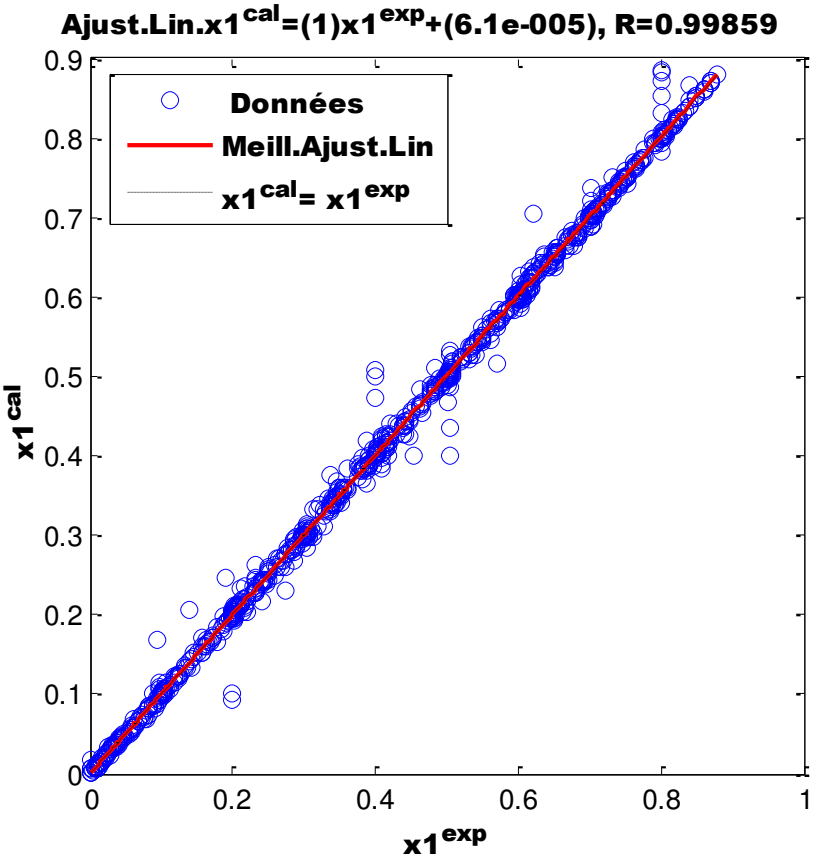


Figure III.2.2: *Courbe de régression linéaire de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour les données de validation.*

III.2.6 Analyse et comparaison

L'analyse des résultats de prédiction de la solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques par le RNA optimisé est réalisée à travers le calcul Erreur Relative Absolue Moyenne:

$$ERAMx_{CO_2}(\%) = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{x_{CO_{2i}}^{exp} - x_{CO_{2i}}^{cal}}{x_{CO_{2i}}^{exp}}\right| \qquad \text{(III.2.1)}$$

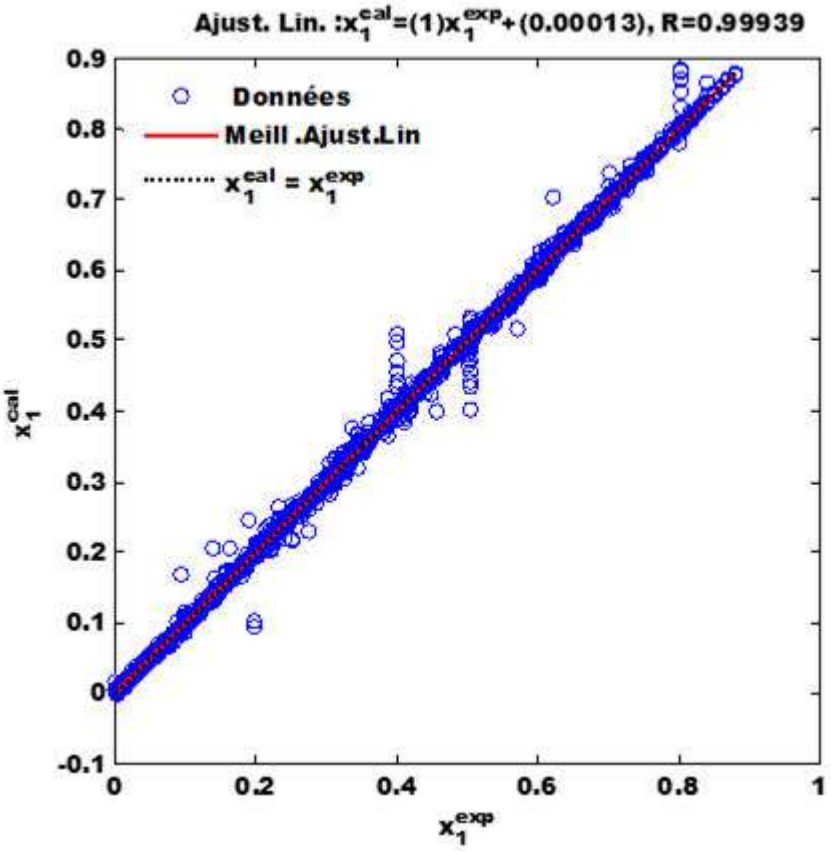


Figure III.2.3 : *Courbe de régression linéaire de la solubilité calculée par le RNA optimisé avec la solubilité expérimentale pour toute la base de données du système CO2-LIs*

III.3 La modélisation par la corrélation empirique

Contrairement à la solubilité des solutés solides dans les fluides supercritiques, très peu de travaux consacrées à la modélisation empirique des gaz dans les liquides ioniques. On fait il existe seulement deux corrélations empiriques, l'une pour la solubilité du CO_2 proposé par Haghbakhsh et al. (2013) à partir d'une base de données de solubilité du CO_2 dans 27 LIs et un total de 3073 point expérimentaux (Equation (III.3.1) et l'autre pour la solubilité de H_2S proposé par Sedghamiz et al. (2015) à partir d'une base de données de solubilité du H_2S dans 14 LIs et un total de 664 point expérimentaux (Equation (III.3.2)

$$x_{CO_2} = A + \frac{B}{T} + C.lnP + \frac{D}{T^2} + E.(lnP)^2 + \frac{F.lnP}{T} + \frac{G}{T^3} + H.(lnP)^3 + \frac{I.(lnP)^2}{T} + \frac{J.lnP}{T^2}$$

(III.3.1)

$$\ln\left(x_{H_2S}\right) = A + B.lnT + \frac{C}{lnT} + \frac{D}{T} + E.P.lnP + \frac{F}{\sqrt{P}} \qquad \text{(III.3.2)}$$

Où T, P et x sont la température (K), la pression (en kPa) et la solubilité du CO_2 (Fraction molaire), respectivement.

L'équation (III.3.1) est valide pour chaque mélange binaire dans la gamme de températures et pressions indiquées dans le tableau III.2.1 pour chaque liquide ionique. Les constantes de l'équation. (III.3.1) ajustées par régression linéaire sont présentées dans le tableau III.3.1. La figure (III.3.1) montre l'ajustement linéaire entre les valeurs de la solubilité calculée par l'équation. (III.3.1) en utilisant les constantes du tableau III.3.1 et la solubilité expérimentales des 47 systèmes binaires avec un vecteur de régression égal à [1, 0.0019, 0.99778].

Tableau III.3.1 *: Constantes de l'équation. (III.3.1) pour chaque système de liquide ionique.*

N°	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*J*
1	-2,5356	1522,7383	-1,2153	-222228,4739	-0,0570	703,5712	-2059,0219	0,0054	26,3877	-95298,1545
2	-4,7867	2899,3759	-2,5484	-433941,2580	-0,0784	1507,4375	-3989,4433	0,0033	30,1851	-217879,9674
3	-21,2604	6468,9153	71,8390	-5098,8187	30,5020	-21389,7282	612,2349	0,0042	-9084,6025	-240,7186
4	1,5484	-1058,7843	-1,1076	192601,7371	0,3502	440,2542	-473332,7030	-0,0161	-88,9266	-18595,7007
5	1,7358	-1233,4958	-2,2429	229601,4363	0,2238	1343,6446	-374145,6528	-0,0096	-57,9038	-188507,8363
6	7,1581	-4543,1103	-5,6010	742724,8336	0,8192	3025,2348	452,2293	-0,0380	-213,6052	-386277,1719
7	0,7618	-633,6630	0,0686	142202,2640	-0,0273	-109,0358	-79,1346	0,0046	22,9633	42675,9464
8	1,4941	-835,4492	-1,1726	135509,5989	0,2272	521,1347	-62847,8568	-0,0104	-49,6713	-49220,3707
9	3,8236	-2667,0440	-2,2648	482694,8839	0,3025	1357,2243	21723,0576	-0,0134	-82,3014	-184471,2677
10	8,2584	-5188,8030	-4,4067	823036,2503	0,5316	2340,0361	251,8223	-0,0167	-147,0093	-284531,8064
11	5,2804	-3540,6287	-4,4632	613107,8205	0,5544	2553,6386	-717394,4355	-0,0240	-148,7113	-346039,7907
12	4,9131	-3136,1079	-4,2978	517668,1110	0,5631	2349,7293	9421,1298	-0,0201	-155,7620	-301468,0707
13	4,9715	-3362,8568	-3,0729	575599,3226	0,3291	1772,8779	-323781,6679	-0,0110	-92,6139	-237631,1757
14	8,3275	-5462,3868	-3,8398	923127,7309	0,3236	2307,2414	-2545208,5988	-0,0134	-88,6308	-327443,4763
15	-0,3142	176,7698	-1,6018	-2415,9792	0,4178	757,9787	-2464,9671	-0,0185	-109,6653	-69339,7539
16	2,6697	-1960,1215	-2,2874	371347,9279	0,3431	1358,5545	13,4187	-0,0159	-93,2904	-180480,7744
17	-2,1535	753,8015	-0,7062	-13257,1877	0,1768	698,5494	-106272,5800	-0,0050	-69,9454	-108172,9566
18	0,8879	-1098,2256	-1,3811	269975,3247	0,1523	1079,8818	15901,8665	-0,0038	-59,1776	-169731,7221
19	1,1310	-790,0123	0,4915	162111,0258	0,0019	-315,8463	-17892,7377	0,0064	18,0892	70541,1252
20	3,8572	-2519,0000	-3,8916	433420,3118	0,6132	2110,2647	5727,9360	-0,0271	-161,8637	-267151,8805
21	1,8168	-1272,4987	-1,2164	235558,4610	0,3050	575,7420	553588,6598	-0,0193	-70,1319	-46073,8133
22	-2,8613	1872,4995	-0,6078	-271316,1377	-0,0104	405,0451	-2527,0877	0,0015	7,2028	-60631,4282
23	0,4843	-359,4693	0,1675	73339,5864	-0,0271	-138,6702	591,3295	0,0051	18,3336	34716,9508
24	0,9181	-876,1523	-0,9178	191466,4126	0,0902	648,1874	225016,7008	-0,0005	-34,7737	-91470,4771
25	0,6688	-543,4731	-0,0179	117003,9468	-0,0255	-48,1275	1103,0592	0,0038	19,5617	28221,7874
26	5,0158	-3455,6131	-0,6789	609552,0040	-0,0349	363,4059	5553,6085	0,0042	24,4479	-32550,6468
27	-2,8829	1759,8119	-1,6466	-259385,3747	-0,0251	1003,4103	-2546,6856	0,0071	19,9998	-144000,7401
28	-6,3213	3837,7201	-3,7748	-575966,5672	-0,0976	2253,6972	-5658,4259	0,0049	38,2058	-330007,4304
29	-3,3815	2028,4045	-1,7410	-299741,3113	-0,0717	1010,8895	-2901,6312	0,0029	27,3084	-142234,4980

30	-2,9454	1752,6558	-1,8002	-256149,7091	-0,0778	1043,1924	-2453,2911	0,0037	29,8366	-146389,9795
31	1,9265	-1374,5115	-1,5121	255280,2261	0,2643	819,6399	-203715,0678	-0,0111	-69,4073	-93728,1406
32	4,0981	-2853,6418	-1,4584	503487,1899	0,1895	860,1006	397575,4029	-0,0073	-51,4219	-111758,4304
33	-3,3398	2156,5740	0,9139	-337443,0943	0,3505	-875,0620	-67852,6341	-0,0153	-90,4125	199718,8719
34	1,5697	-1150,8125	0,1875	227659,6734	-0,0187	-169,9014	-42117,2007	0,0046	21,0454	51667,1661
35	3,5775	-2795,3948	-1,2729	531782,5798	0,0901	968,7963	124261,8102	-0,0009	-37,0978	-148297,0318
36	4,2968	-2899,1957	-3,0819	506997,6179	0,4446	1775,2267	506,8764	-0,0190	-124,0169	-231341,7664
37	0,6525	-558,2758	-0,7828	126671,8355	0,1370	451,5993	751,9799	-0,0051	-36,5988	-56214,0575
38	4,5213	-2891,4057	-3,0168	467669,8062	0,4405	1546,3249	830,4979	-0,0173	-111,8264	-183199,2494
39	-0,3481	-39,5442	0,2190	63802,3098	0,0343	-20,1430	-64917,4848	-0,0006	-14,3603	5059,3754
40	3,4382	-2272,0063	-2,8204	402882,7793	0,4899	1570,5346	790,0736	-0,0254	-127,5766	-199895,8291
41	2,6828	-1914,2447	0,5517	356736,6738	-0,0369	-439,6564	2417,8299	0,0034	24,2046	98970,9152
42	-2,0487	1261,0613	2,1509	-150705,6697	-0,2849	-1013,7435	477952,7171	0,0140	67,3343	130661,2657
43	0,6392	-535,5508	0,0082	124464,4378	-0,0225	-58,7318	750,0879	0,0047	22,0244	33503,0063
44	-1,9549	1133,2517	-0,8256	-147574,8366	-0,0277	468,7639	-2663,2011	0,0043	21,8212	-52363,4005
45	3,6363	-2493,8085	0,8488	445835,3997	-0,0289	-613,0358	3881,6749	0,0049	24,9286	126006,5726
46	2,3048	-1706,2446	-2,3124	335707,9140	0,3027	1457,3680	-4377,6693	-0,0132	-81,9660	-211588,6539
47	-1,1110	469,0965	0,3330	-6667,4762	0,1295	-83,5952	127950,8798	-0,0114	-32,1307	13799,2330

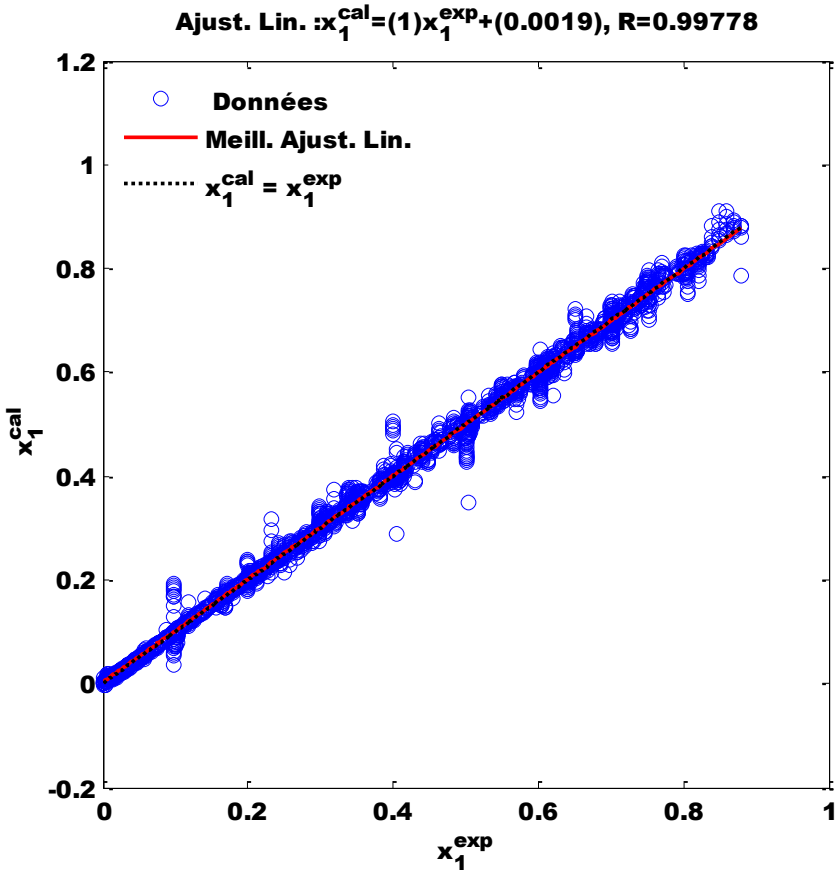


Figure III.3.1 : *Ajustement linéaire entre les solubilités calculées par la corrélation empirique et les solubilités expérimentales pour les 47 systèmes binaires CO_2-IL.*

La comparaison entre la corrélation empirique et le réseau de neurones artificiels est exprimée en termes d'erreur absolue relative moyenne (AARD %) calculée par l'équation suivante.

$$\text{AARD\%} = \frac{100}{ndp}\sum_{i}^{ndp}\frac{\left|x_{i,CO_2}^{Cal.} - x_{i,CO_2}^{Exp.}\right|}{x_{i,CO_2}^{Exp.}} \qquad \text{(III.3.2)}$$

Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau III.3.2. Les meilleures performances sont signalées en gras. Il est clair que bien que le RNA donne globalement une meilleure capacité de corrélation cependant pour un certain nombre de système la corrélation empirique est la meilleure. Il faut noter aussi que pour le système binaire (25) {CO_2(1)-[emim][TFA] (2)} l'erreur est trop élevée (64.22% pour la prédiction par RNA et 49.03% pour la prédiction par la corrélation empirique). Ceci est dû probablement à la précision des

données expérimentales, il faut peut-être obtenir la corrélation de ces données par les équations d'état

Tableau III.3.2 : *Comparaison des AARD% des valeurs entre la corrélation empirique de* Haghbakhsh et al. (2013) *et le RNA.*

N°	Abréviation	RNA modèle AARD%	modèle empirique AARD%
1	[bheaa]	5.08	**1.88**
2	[bheal]	6.57	**6.04**
3	[bmim][AC]	9.06	**0.07**
4	[bmim][BF4]	**0.69**	2.82
5	[bmim][PF6]	**1.36**	3.69
6	[bmim][Tf2N]	**0.68**	1.34
7	[bmmim][Tf2N]	**5.55**	20.28
8	[BMP][MeSO4]	**0.71**	1.72
9	[BMP][Tf2N]	**0.55**	1.81
10	[BMP][TFO]	**1.63**	2.87
11	[C2mim][Tf2N]	**1.36**	1.51
12	[C2mim][TFO]	**0.89**	1.74
13	[C4mim][DCA]	**0.91**	2.64
14	[C4mim][Tf2N]	**1.22**	5.61
15	[C4mim][TFO]	**1.14**	1.69
16	[C5mim][Tf2N]	**1.26**	2.25
17	[C6mim][Tf2N]	**0.66**	1.05
18	[C6mim][TFO]	**0.83**	1.41
19	[C8mim][Tf2N]	1.47	**0.79**
20	[C8mim][TFO]	**0.52**	1.15
21	[emim][Tf2N]	1.22	**0.40**
22	[emim][AC]	8.71	**1.05**
23	[emim][EtSO4]	5.80	**0.95**
24	[emim][PF6]	**0.48**	2.97
25	[emim][TFA]	64.22	**49.03**
26	[EMMP][Tf2N]	**10.14**	10.98
27	[hea]	3.95	**1.24**
28	[hel]	10.29	**3.15**
29	[hhemea]	20.53	**4.32**
30	[hhemel]	11.30	**2.77**
31	[hmim][BF4]	**0.63**	3.10
32	[hmim][MeSO4]	**1.84**	2.91
33	[hmim][PF6]	**2.84**	16.32
34	[hmim][Tf2N]	18.64	**17.96**
35	[hmim][TFO]	**0.90**	2.34
36	[HMP][Tf2N]	**0.66**	1.49
37	[m_2][HEAA]	**0.78**	1.99
38	[m_2][HEAF]	**1.03**	3.83
39	[Omim][BF4]	**0.45**	8.64
40	[OMP][Tf2N]	**0.53**	1.42
41	[P(5)mpyrr][Tf2N]	14.43	**13.39**
42	[P14,6,6,6][Tf2N]	**0.50**	0.79
43	[P44441][Tf2N]	**4.33**	15.76
44	[TDC][DCN]	32.11	**15.84**
45	[TDC][Tf2N]	**5.08**	9.40
46	[THTDP][Cl]	**3.42**	6.83
47	[THTDP][NTf2]	**0.66**	3.10

	moyenne AAD%	**3,24**	4,76

pour mieux comprendre pourquoi l'erreur pour ce système est trop élevée. Une autre constatation qu'on peut tirer à partir de ce tableau comparatif est l'écart remarquable qui existe entre les erreurs de prédiction par les RNA et la corrélation empirique pour un certain nombre de systèmes (3, 5, 22, 23, 25, 28-30, 33, 39, 43 et 44). Ceci s'explique probablement pour la corrélation empirique par le problème de convergence vers les minima locaux au cours du processus d'ajustement des paramètres. Il faut alors tester d'autres algorithmes d'ajustement de paramètres tels que les algorithmes méta-heuristiques. Ceci montre aussi l'importance de la complémentarité des méthodes de prédictions qu'il faut utilisée en pratique.

III.4 Capacité d'interpolation et d'extrapolation du RNA

Afin d'étudier la capacité de généralisation du modèle neuronale, nous avons calculé pour le système binaire CO_2-[C4mim][TFO] la solubilités pour quatre isothermes (309.85, 319.05, 329.15 et 339.35K) qui appartiennent au domaine de températures expérimentales [303.85-344.55] (pour tester la capacité d'interpolation) et une isotherme (349.55K) qui appartient pas au domaine de températures expérimentales [303.85-344.55] (pour tester la capacité d'extrapolation) aux valeurs des pressions indiquées sur le tableau III.4.1. Les cinq colonnes de ce tableau représentent les entrées du RNA. Les résultats de calcul de solubilité x_1 sont montrés sous forme d'isothermes sur la figure III.4.1. Les courbes en symboles représentent les isothermes expérimentales (symbole vides) et calculées (symbole pleins), les courbes en pointillés représentent les isothermes calculées et qui appartiennent au domaine de températures expérimentales (test de capacité d'interpolation) et la courbe en pointillé et symbole représente l'isotherme calculée et qui n'appartient pas au domaine de températures expérimentales (test de capacité d'extrapolation). Ce diagramme montre d'une part l'excellente corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle neuronale (juxtaposition des symboles pleins et des symboles vides) et d'autre part l'excellente capacité de prédiction en interpolation et même en extrapolation indiquée clairement a partir de l'allures de ces isothermes comparativement au isothermes expérimentales.

Tableau III.4.1 : *Données utilisées pour tester la capacité d'interpolation et d'extrapolation du modèle neuronal : (Température, Pression, Température critique, Pression critique et le facteur acentrique) pour le système binaire CO_2-[C4mim][TFO]*

T (K)	*P (MPa)*	*Tc (K)*	*Pc (MPa)*	*w*
309,85	0,85	796,73	2,81	0,879
309,85	1,15	796,73	2,81	0,879
309,85	1,7	796,73	2,81	0,879
309,85	2,3	796,73	2,81	0,879
309,85	2,95	796,73	2,81	0,879
309,85	3,4	796,73	2,81	0,879
309,85	3,9	796,73	2,81	0,879
309,85	4,9	796,73	2,81	0,879
309,85	6	796,73	2,81	0,879
309,85	6,8	796,73	2,81	0,879
309,85	8,5	796,73	2,81	0,879
309,85	12	796,73	2,81	0,879
309,85	16	796,73	2,81	0,879
319,05	1,02	796,73	2,81	0,879
319,05	1,3	796,73	2,81	0,879
319,05	2,05	796,73	2,81	0,879
319,05	2,65	796,73	2,81	0,879
319,05	3,3	796,73	2,81	0,879
319,05	4,3	796,73	2,81	0,879
319,05	4,9	796,73	2,81	0,879
319,05	5,9	796,73	2,81	0,879
319,05	7,2	796,73	2,81	0,879
319,05	8,6	796,73	2,81	0,879
319,05	13,5	796,73	2,81	0,879
319,05	17,5	796,73	2,81	0,879
319,05	22	796,73	2,81	0,879
329,15	1,15	796,73	2,81	0,879
329,15	1,75	796,73	2,81	0,879
329,15	2,65	796,73	2,81	0,879
329,15	3,2	796,73	2,81	0,879
329,15	3,9	796,73	2,81	0,879
329,15	5,3	796,73	2,81	0,879
329,15	6,1	796,73	2,81	0,879
329,15	7,3	796,73	2,81	0,879
329,15	8,7	796,73	2,81	0,879
329,15	12,3	796,73	2,81	0,879
329,15	18,2	796,73	2,81	0,879
329,15	22,7	796,73	2,81	0,879
329,15	27,4	796,73	2,81	0,879
339,35	1,35	796,73	2,81	0,879
339,35	2,3	796,73	2,81	0,879
339,35	3,2	796,73	2,81	0,879
339,35	3,9	796,73	2,81	0,879
339,35	4,75	796,73	2,81	0,879
339,35	6,4	796,73	2,81	0,879
339,35	7,6	796,73	2,81	0,879
339,35	9,2	796,73	2,81	0,879
339,35	11,4	796,73	2,81	0,879
339,35	16,6	796,73	2,81	0,879

339,35	23,4	796,73	2,81	0,879
339,35	28	796,73	2,81	0,879
339,35	32,4	796,73	2,81	0,879
349,55	1,9	796,73	2,81	0,879
349,55	2,8	796,73	2,81	0,879
349,55	3,7	796,73	2,81	0,879
349,55	4,75	796,73	2,81	0,879
349,55	5,5	796,73	2,81	0,879
349,55	7,8	796,73	2,81	0,879
349,55	9	796,73	2,81	0,879
349,55	11,2	796,73	2,81	0,879
349,55	14,7	796,73	2,81	0,879
349,55	21,5	796,73	2,81	0,879
349,55	28	796,73	2,81	0,879
349,55	33,3	796,73	2,81	0,879
349,55	37,5	796,73	2,81	0,879

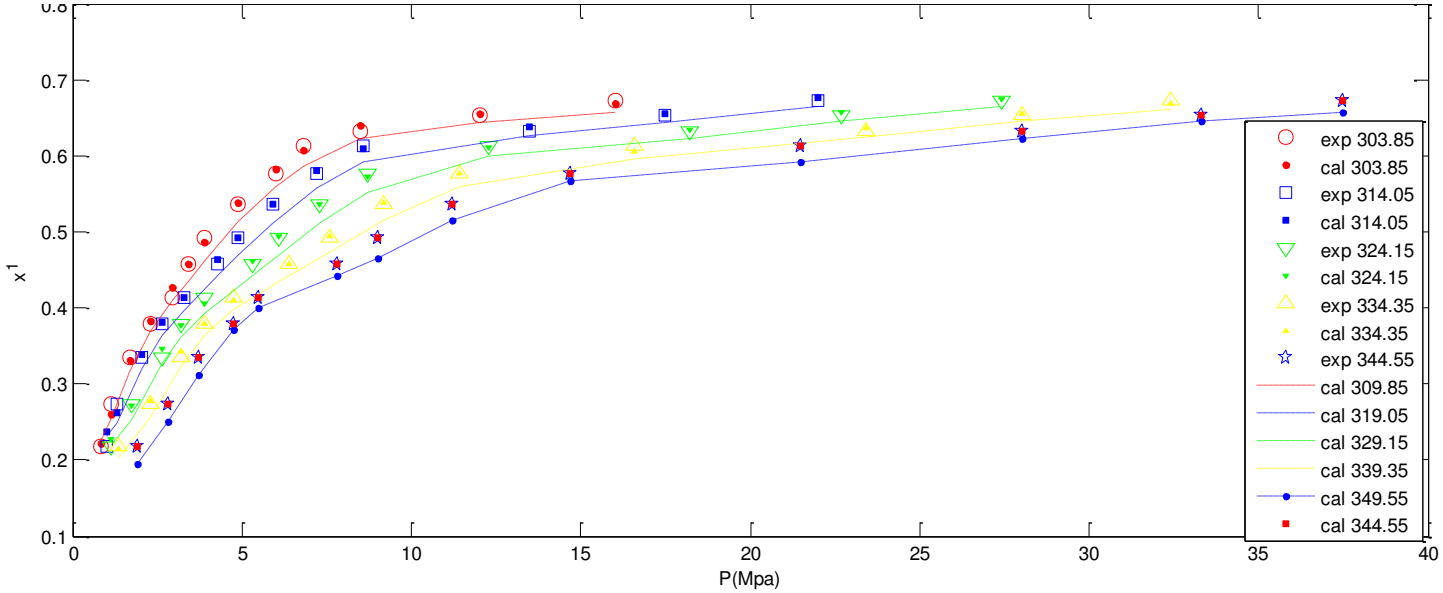


Figure III.4.1 : *Diagramme x_1, P du système binaire CO2 (1) + [C4mim] [TfO] (2) à des différentes températures*

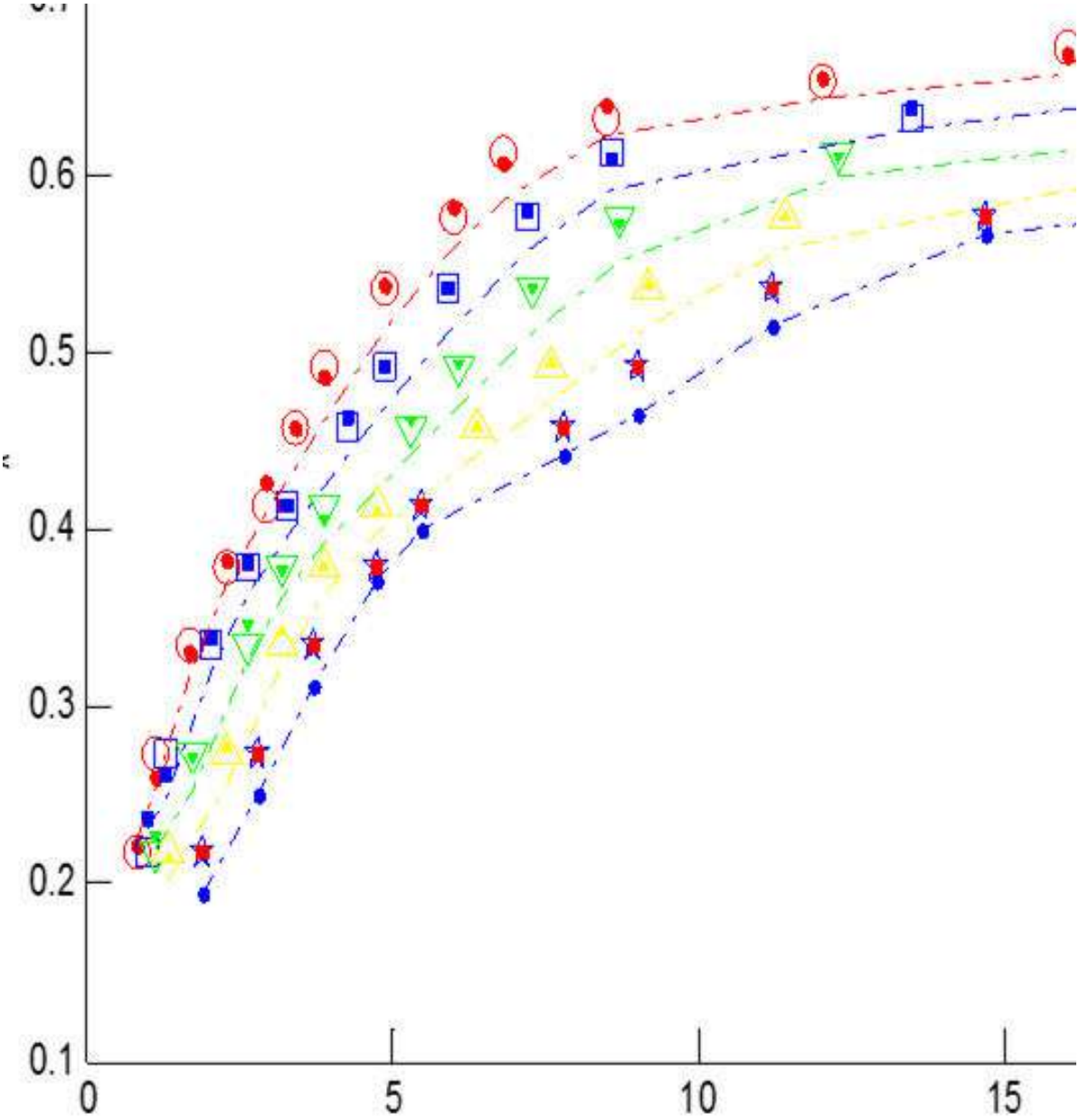


Figure III.4.2: *Un zoom de la* ***Figure III.4 :*** *Diagramme x_1, P du système binaire CO2 (1) + [C4mim] [TfO] (2) à des différentes températures*

III.5 Comparaison avec quelques travaux de littératures

Dans le but de montrer l'intérêt el les résultats de cette étude nous avons jugé intéressant de comparer les résultats de cette étude en termes de la taille de la base de données utilisée et en termes de l'erreur globale obtenue dans des études similaires. Cette comparaison est montrée dans le tableau III.5.1.

Tableau III.5.1: *Comparaison des résultats avec des travaux de la littérature*

Etudes	Taille de la base de données		AARD (%)
	Nombre de systèmes	Nombre de point expérimentaux	
Eslamimanesh et al. 2011	24	1128	3.60
Sedghamiz et al. 2015	39	2930	3.97
Baghban et al. 2015	14	728	//
Ce travail	47	2688	3.24

III.6 Conclusion

La modélisation neuronale de la solubilité du CO_2 dans 47 liquides ioniques et sa comparaison avec une corrélation empirique a fait sortir les remarques suivantes :

- Les résultats de la modélisation neuronale montre que les RNA, comme le montrent plusieurs études antérieures peuvent être utilisés avec fiabilité pour représenter les données expérimentales de la solubilité du CO_2 dans différent liquides ioniques et même une capacité de prédiction en interpolation et extrapolation.
- La modélisation par corrélation empirique quoique simple peut aussi être utilisée avec fiabilité pour représenter les données expérimentales de la solubilité du CO_2 dans différent liquides ioniques
- Bien que la modélisation neuronale puisse paraitre globalement meilleure, la modélisation par corrélation empirique pour un certain nombre de systèmes a montré une meilleure performance.
- C'est pourquoi les deux méthodes doivent être utilisées en complémentarité.
- Les résultats de la modélisation neuronale de cette étude sont relativement meilleurs par rapport aux travaux de la littérature en termes d'erreur relative absolue moyenne même si la base de données de cette étude est la plus large en termes de systèmes étudiés.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude nous a permis de comprendre les défis auxquels fait face l'industrie pharmaceutique pour le développement de technologies durables visant à réduire les déchets industriels et d'arrêter l'utilisation de substances qui ont des effets négatifs sur la santé humaine et de l'environnement tels que les solvants organiques et d'apprécier l'importance qui est donnée aujourd'hui aux liquides ioniques pour des applications pharmaceutiques en tant que solvants pour les ingrédients pharmaceutiques actifs (API), leur purification et même en tant que API eux-mêmes.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons passé en revue la synthèse bibliographique sur les liquides ioniques, qui présentent une nouvelle génération de solvants moins toxique, moins inflammable et moins polluant. Les liquides ioniques, sels liquides qui satisfont ces critères, sont envisagés comme alternatives des solvants organiques.

Dans ce travail, un réseau neuronal artificiel Feed Forward a été appliquée avec succès pour le calcul /estimation de la solubilité du dioxyde de carbone supercritique dans différents liquides ioniques. Pour présenter un modèle de régression fiable, 47 liquides ioniques les plus utilisés ont été étudiés. La température critique (Tc), la pression critique (Pc), et le facteur acentrique (w) de liquides ioniques en même temps que la température (T), et la pression (P) ont été utilisée en tant que paramètres d'entrée.

Les résultats ont montré que le modèle est capable de représenter / prédire la solubilité du dioxyde de carbone supercritique dans les liquides ioniques classiques étudiés avec une erreur relative absolue moyenne de 3,24% à partir des valeurs expérimentales.

La capacité de prédiction du modèle a été également prouvée par prédiction (interpolation et même extrapolation) de la solubilité du dioxyde de carbone dans des liquides ioniques à partir d'un ensemble de données de test sélectionné au hasard.

Une corrélation empirique de la littérature a été appliquée à la base de données utilisée pour la modélisation neuronale. Les paramètres model empirique ont été ajustés à partie des données expérimentales en la régression par les moindres carrées combinée avec l'optimisation par les algorithmes génétiques. Les résultats montrent qu'il n y a pas de supériorité nette de l'une des méthodes sur l'autre, bien que globalement la modélisation neuronale est légèrement meilleure. C'est pourquoi une étude plus approfondie sur une base de données plus large avec des données de solubilité des LIs dans d'autre fluides tels que l'hydrogène et le sulfure d'hydrogène s'avère nécessaire pour arriver à des conclusions crédibles.

En perspective nous suggérons l'élargissement de la base de données de solubilité pour d'autres LIs dans différents fluides selon leurs disponibilités dans la littérature, du moment que les travaux sur les mesures expérimentales ne cessent d'être publiés, et qu'un nombre très large de LIs n'ont pas été encore étudiés.

Etudier ensuite la possibilité d'utilisation des techniques de Relation Quantitative Structure Propriété/Activité (QSPR/QSAR) pour lier ces propriétés aux structures moléculaires pour la modélisation neuronale.

Référence bibliographique

Aoun B. , 2011, Thèse sur Liquides ioniques : structure et dynamique, Archives ouvertes.fr, https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00608063 , *Submitted on (12 Jul 2011).*

Baghban A., Ahmadi M.A., et Shahraki B.H., 2015, Prediction Carbon Dioxide solubility in presence of various ionic liquids using computational intelligence approaches, *J. of Supercritical Fluids,* http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.supflu.2015.01.002

Belvèze L. S., B.S. (2004), 'Modeling and measurement of thermodynamic properties of ionic liquids'. Thèse de Master: Science in Chemical Engineering. *University of Notre Dame, Indiana.*

Benaissi K., 2012, Les fluides supercritiques à votre service, *l'actualité chimique - juin-juillet-août 2012 - n° 364-365.*

Bouafia H. , 2013, Etude Thermodynamique des Solvants type Liquides Ioniques : Application à la substitution des solvants polluants. Mémoire : présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER, *UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA.*

Carvalho P.J., Álvarez V.H., Marrucho I.M., Aznar M., Coutinho J.A.P. , 2009, High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids, *J. of Supercritical Fluids 50 (2009) 105–111.*

Carvalho P.J., Álvarez V.H., Machado J.J.B., Pauly J., Daridon J-L., Marrucho I.M., Aznar M., Coutinho J.A.P. , 2009, High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids, *J. of Supercritical Fluids 48 (2009) 99–107.*

Carvalho P.J., Álvarez V.H., Marrucho I.M., Aznar M., Coutinho J.A.P. , 2010, High carbon dioxide solubilities in trihexyltetradecylphosphonium-based ionic liquids, *J. of Supercritical Fluids 52 (2010) 258–265.*

Costantini M., Toussaint V.A., Shariati A., Peters C.J., and Kikic I. , 2005, High Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Part IV. Binary System Carbon Dioxide + 1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, *J. Chem. Eng. Data 2005, 50, 52-55.*

Dunod P. (2010), 'Liquides ioniques'. http://www. perso.univ-rennes1.fr /mathieu.pucheault/_PDF/Publis/2010_Pucheault_Dunod.pdf (Consulté le 03/12/2010)

Faúndez C.A., Quiero F.A. et Valderrama J.O., 2010, Phase equilibrium modeling in ethanol + congener mixtures using an artificial neural network, *Fluid-Phase-Equilibria*, 292, 29-35.

Faúndez C.A., Quiero F.A. et Valderrama J.O., 2011, Correlation and prediction of VLE of water congener mixtures found in alcoholic beverages using an artificial neural network, *Chem. Eng. Comm.,* 198, 102–119.

Guezzen B., 2014, Thèse : les liquides ioniques et le déehpa/tbp dans l'extraction liquide-liquide de zn(ii), cd(ii) & hg(ii), universite abou-bekr belkaid de tlemcen *25/09/2014*

Gutel T. , 2007, Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique, https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00182860 , *Submitted on 29 Oct 2007.*

Gutkowski K.I., Shariati A., Peter C.J. , 2006, High-pressure phase behavior of the binary ionic liquid system 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids 39 (2006) 187–191.*

Haghbakhsh R., Soleymani H., Raeissi S. , 2013, A simple correlation to predict high pressure solubility of carbon dioxide in 27 commonly used ionic liquids, *J. of Supercritical Fluids 77 (2013) 158– 166.*

Jalili A.H., Mehdizadeh A., Shokouhi M., Ahmadi A.N., Hosseini-Jenab M., Fateminassab F., 2010, Solubility and diffusion of CO2 and H2S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, *J. Chem. Thermodynamics 42 (2010) 1298–1303.*

Jalili A.H., Safavi M., Ghotbi C., Mehdizadeh A., Hosseini-Jenab M., and Taghikhani V., 2012, Solubility of CO2, H2S, and Their Mixture in the Ionic Liquid 1-Octyl-3 methylimidazolium Bis(trifluoromethyl)sulfonylimide, *J. Phys. Chem. B 2012, 116, 2758−2774*

Jacquemin J. , 2012 , Thèse sur Etude thermodynamique de liquides ioniques non aquex, Archives ouvertes.fr, https://tel.archives-ouveres.fr/tel-00693921 , *Submitted on (03/05/2012).*

Jeanneau M. et Haurat M. , 2014 , Fluides supercritiques, innovation et développement durable, Document extrait de l'article : Hagop DEMIRDJIAN, « CHIMIE - - Chimie durable », Encyclopædia Universalis [en ligne], *consulté le 27 juillet 2014*. URL : http://www.universalisedu.com/encyclopedie/chimie-chimie-durable/

Kurnia K.A., Harris F., Wilfred C.D., Abdul Mutalib M.I., Murugesan T., 2009, Thermodynamic properties of CO2 absorption in hydroxyl ammonium ionic liquids at pressures of (100–1600) kPa, *J. Chem. Thermodynamics 41 (2009) 1069–1073.*

Lesoin L., 2011, Formation de liposomes par un proc_ed_e innovant utilisant les uides supercritiques, Engineering Sciences. Universit_e Paul C_ezanne - Aix-Marseille III, 2011. French.<tel-00637271> https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00637271

Mandal S. et Jana A.K., 2013, Prediction of phase equilibria of HIx system using artificial neural network: Experimental verification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 1244-1250

Mattedi S., Carvalho P.J., Coutinho J.A.P., Alvarez V.H, and Iglesias M. , 2011, High pressure CO2 solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids, *J. of Supercritical Fluids 56 (2011) 224–230.*

Moutiers G., Billard I. (2011), ' Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie'. *Technique de L'ingénieur, AF 6712.*

Oh D-J. and Lee B-C. , 2006, High-pressure phase behavior of carbon dioxide in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*, Korean J. Chem. Eng., 23(5), 800-805 (2006).*

Park J., Jung Y., Kusumah P., Lee J., Kwon K., et Lee C.K., 2014, Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy , *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 15320-15343; doi:10.3390/ijms150915320

Penchev P.I , 2010, Thèse sur une Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions, **Délivré par** *Institut National Polytechnique de Toulouse 20/07/2010.*

Plaquevent J-C. , 2012, Qu'attendre des liquides ioniques en chimie organique ?, Dossier : *Chimie : comment se font les découvertes (2012) 126-133.* http://hrc.revues.org/162

Quijano G., Couvert A., Amrane A. (2010),'Ionic liquids: Applications and future trends in bioreactor technology'. *Bioresource technology. 101, 8923-8930.*

Revelli A. L., Mutelet F. et Jaubert J. N. (2009), 'Utilisation des liquides ioniques, solvants "verts", pour la récupération de composés organiques'. Séminaire RP2E, Jeudi 15 Janvier 2009. *LTPM, Nancy-Université.*

Revelli A. L. (2010), 'Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de l'Environnement'. Thèse de doctorat : Génie des Procédés et des Produits. *Inst. Nat. Polytech, Lorraine.*

Schilderman A.M., Raeissi S., Peters C.J., 2007, Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Fluid Phase Equilibria 260 (2007) 19–22.*

Sedghamiz M.A., Rasoolzadeh A., Rahimpour M.R. , 2015, The ability of artificial neural network in prediction of the acid gases solubility in different ionic liquids, *Journal of CO2 Utilization 9 (2015) 39–47*

Shariati A. and Peters C.J., 2004, High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: II. The binary system carbon dioxide + 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, *J. of Supercritical Fluids 29 (2004) 43–48.*

Shariati A. and Peters C.J., 2004, High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids Part III. The binary system carbon dioxide + 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, *J. of Supercritical Fluids 30 (2004) 139–144.*

Shariati A., Gutkowski K., and Peters C.J., 2005, Comparison of the Phase Behavior of Some Selected Binary Systems with Ionic Liquids, *AIChE Journal.*

Shiflett M.B. and Yokozeki A. , 2009, Phase Behavior of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate] + [emim][Trifluoroacetate] Mixtures, *J. Chem. Eng. Data* **2009,** *54,* 108–114

Shin E-K. and Lee B-C. , 2008, High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate, *J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 2728–2734.*

Shin E-K. , Lee B-C , Lim J.S. , 2008, High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. of Supercritical Fluids 45 (2008) 282–292.*

Si-Moussa Cherif, 2010, Modélisation des Équilibres de Phases à Pressions Élevées par les Réseaux de Neurones Artificiels, Thèse de Doctorat, École Nationale Polytechnique, Alger.

Si-Moussa C., Hanini S., Derriche R., Bouhedda M. and Bouzidi. A., 2008a, Prediction of high-pressure vapor liquid equilibrium of six binary systems, carbon dioxide with six esters, using an artificial neural network model, *Brazilian Journal of Chemical Engineering,* 25, 183–199.

Si-Moussa C., Hanini S. and Derriche. R., 2008b, An artificial neural network model for the prediction of the solubility of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in supercritical carbon dioxide, 11th European Meeting on Supercritical Fluids: Reactions, Materials and Natural Products Processing, Proceedings (ISASF) p 302, May 4-7**,** Barcelona, Spain, CD-Rom, 6, pp http://www.isasf.net/

Si-Moussa C., Derriche R. and Hanini S., 2008c, An artificial neural network model for the prediction of binary vapour liquid equilibrium of diethyl carbonate with ketones and 1,4-dioxane with cycloalkanes and benzene, 1ere Conférence Internationale sur la Thermodynamique de l'Environnement et le Développement Durable, 6-8 Mai ,Tlemcen, Algérie.

Si-Moussa C., Hanini S., Derriche. R., Kraouche M. and Abdellah Al Hadj A., 2009a, Comparison between artificial neural network and density-based models for the correlation of the solubility of some pharmaceutical compounds in supercritical carbon dioxide, 9th International Symposium on

Supercritical Fluids New trends in Supercritical Fluids: Energy, Materials, Processing, Proceedings (ISASF) May 18-20, Arcachon, France, http://www.isasf.net/.

Si-Moussa C., Hanini S., Derriche R. and Omari T., 2009b, Comparison between neural network and PC-SAFT and Peng-Robinson EOS modeling of high-pressure vapor-liquid equilibrium of three {nitrogen - n-alkane} binaries, VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, EQUIFASE2009, October 17-20, ALGARVE, Praia da Rocha, Portugal.

Song H.N., Lee B-C., and J.S Lim J.S. , 2010, Measurement of CO2 Solubility in Ionic Liquids: [BMP][TfO] and [P14,6,6,6][Tf2N] by Measuring Bubble-Point Pressure, *J. Chem. Eng. Data 2010, 55, 891–896.*

Sunol A.K. et Sunol S.G., (2014), Safer Solvents and Processes, dans Handbook of solvents, Volume 2. Use, Health, and Environment, George Wypych, Editor, ChemTec Publishing, Toronto, Canada, Chapitre 20.

Tagiuri A., Sumon K.Z., Henni A., 2014, Solubility of carbon dioxide in three [Tf2N] ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria 380 (2014) 39–47.*

Torrecilla J.S., Palomar J., García J., Rojo E. et Rodríguez F., 2008, Modelling of carbon dioxide solubility in ionic liquids at sub and supercritical conditions by neural networks and mathematical regressions*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 93 (2008) 149–159.

Yim J-H., Song H.N., Yoo K-P., and Lim J.S., 2011, Measurement of CO2 Solubility in Ionic Liquids: [BMP][Tf2N] and [BMP][MeSO4] by Measuring Bubble-Point Pressure, *J. Chem. Eng. Data 2011, 56, 1197–1203.*

Yim J-H., Song H.N., Lee B-C., Lim J.S. , 2011, High-pressure phase behavior of binary mixtures containing ionic liquid [HMP][Tf2N], [OMP][Tf2N] and carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria 308 (2011) 147– 152.*

Yim J-H., Lim J.S., 2013, CO2solubility measurement in 1-hexyl-3 methylimidazolium([HMIM]) cation based ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria 352 (2013) 67– 74.*

Yokozeki A., Shiflett M.B., Junk C.P., Grieco L.M., and Foo T., 2008, Physical and Chemical Absorptions of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 2008, *112,* 16654–16663

Zoubeik M. and Henni A., 2014 , Experimental and Thermodynamic Study of CO2 Solubility in Promising [TF2N and DCN] Ionic Liquids*, j.fluid.2014.05.021.*