

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE CONSTANTINE 3



FACULTE DE GENIE DES PROCEDES PHARMACEUTIQUES

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire de Master

Filière : **Génie des Procédés**

Spécialité : **Génie Chimique**

**MODELISATION DE LA SOLUBILITE DE MOLECULES
BIOACTIVES DANS LES FLUIDES SUPERCRITIQUES
Comparaison entre EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES et
RESEAUX DE NEURONES**

Dirigé par :

M^{me} Koutchoukali Ouahiba

Présenté par :

Bensaci Sana

Bouhdjila Houda

Grade :

Année Universitaire : 2015/2016

Session : Juin

Table des matières

Titre	Page
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	
Introduction générale	1
Chapitre 1. Fluides supercritiques et thermodynamique des équilibres solide- fluide supercritique	4
1.1. Introduction	4
1.2. Fluides supercritiques : définition et propriétés	4
1.2.1. Définition	4
1.2.2. Propriétés des fluides supercritiques	6
1.2.3. Dioxyde de carbone supercritique (CO ₂) : définition, avantages et inconvenients	8
1.2.4. Principales applications des fluides supercritiques	8
1.3. Equilibre solide-fluide supercritique	9
1.3.1. Solubilité des solides dans les fluides supercritiques	9
1.3.2. Thermodynamique des équilibres solide- fluide supercritique	12
1.4. Conclusion	12
Chapitre 2. Equations d'état cubiques et règles de mélange	13
2.1. Introduction	13
2.2. Equations d'état cubiques	13
2.2.1. Formulation mathématique des équations d'état	14
2.2.2. Equation d'état de van der Waals (VDW)	18
2.2.3. Equation de Redlich- Kwong (RK)	19
2.2.4. Equation de Redlich- Kwong-Soave (RKS)	20
2.2.5. Equation de Peng-Robinson (PR)	21
2.3. Règles de mélange et coefficient de fugacité	22
2.3.1. Règle de mélange van der Waals 1 et 2	23
2.3.2. Règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid	23
2.3.3. Application des règles de mélange aux équations d'état et coefficient de fugacité	24

2.3.3.1. Coefficient de fugacité pour Redlich-Kwong Soave	24
2.3.3.2. Coefficient de fugacité pour Peng-Robinson	24
2.4. Conclusion	24
Chapitre 3. Estimation des propriétés physiques des corps purs	25
3.1. Introduction	25
3.2. Méthodes d'estimation de la température, pression et volume critiques	25
3.2.1. Méthode de Lydersen	26
3.2.2. Méthode de Joback	27
3.2.3. Méthode de Constantinou-Gani	27
3.2.4. Méthode de Fedors	28
3.2.5. Méthode d'Ambrose	28
3.2.6. Méthode de Klincewicz	29
3.3. Méthode d'estimation du facteur acentrique	29
3.3.1. Méthode de Lee-Kesler	29
3.3.2. Méthode des 3/7	30
3.4. Méthode d'estimation de la pression de vapeur du soluté	30
3.4.1. Equation de Clausius-Clapeyron	30
3.4.2. Equation d'Antoine	31
3.4.3. Corrélation de Lee-Kesler	31
3.4.4. Méthode d'Ambrose-Walton	32
3.4.5. Equation de Wagner	32
3.5. Résultats	32
3.6. Conclusion	43
Chapitre 4. Modélisation par réseaux de neurones	44
4.1. Introduction	44
4.2. Les réseaux de neurones	44
4.2.1. Définition	44
4.2.2. Neurone formel et principe du neurone artificiel	45
4.2.3. Réseau de neurones multicouches et architecture	47
4.3. Conception d'un réseau de neurones multicouches pour la modélisation	48
4.4. Modélisation de la solubilité des solides dans les fluides supercritiques Par réseaux de neurones	49
4.5. conclusion	49

Chapitre 5. Modélisation de la solubilité de molécules bioactives dans le CO₂ supercritique	50
5.1. Introduction	50
5.2. Résultats de Modélisation par équations d'état cubiques	50
5.2.1. Méthodologie	52
5.2.2. Résultats	53
5.2.3. Interprétation des résultats	57
5.3. Modélisation de la solubilité par les réseaux de neurones	79
5.3.1. Interprétation et discussion des résultats	80
5.4. Conclusion	85
Conclusion générale	86
Conclusion générale	87
Références Bibliographiques	88
Annexes :	
Annexe1	
Annexe A. Exemple d'application de la Méthode de contribution de groupe	a
Annexe B. Résolution Analytique de l'équation d'état Cubique	c
Annexe C. Règles de mélange et de pondération d'un mélange binaire	e
Annexe2 Les tableaux utilisés	h

Résumé

Dans la présente étude, les solubilités de 7 différents solutés solides dans le dioxyde de carbone supercritique ont été modélisées par un réseau de neurones artificiels optimal à trois couches **5-10-1** en utilisant soit l'algorithme de Levenberg-Marquardt (trainlm) soit l'algorithme de régularisation bayésienne (trainbr). Le réseau multicouche développé comprend comme variables d'entrée la température, la pression, la température critique, la pression critique et le facteur acentrique des composés étudiés. Les résultats du réseau développé ont été comparés aux données expérimentales de la littérature ainsi qu'aux résultats obtenus en utilisant les équations cubiques de Peng-Robinson et Redlich-Kwong-Soave combinées à la règle de mélange VDW1. Le modèle RNA montre une déviation absolue relative globale (AARD) de 5,51 %, tandis que le AARD obtenu en utilisant PR et RKS avec la règle de mélange VDW1 sont respectivement de 13,99 % et 22,96%. L'analyse statistique des résultats montre clairement que le RNA présente de meilleurs résultats que PR et RKS et peut être considéré comme un outil fiable et utile pour l'estimation de la solubilité dans le CO₂ supercritique.

Mots clé :

Equilibre solide-fluide supercritique – fluide supercritique – équation d'état cubique – règle de mélange – solubilité – réseaux de neurones.

الملخص

تهدف الدراسة إلى معرفة مدى ذوبان 7 مركبات صلبة في المائع فوق الحرج (ثاني أكسيد الكربون) عن طريق الشبكات العصبية الاصطناعية و عن طريق معادلات الحالة من الدرجة الثالثة التي تستعمل خصيصا لدراسة المخاليط الثنائية. تم في هذه الدراسة استعمال الشبكة العصبية الاصطناعية **5-10-1** المثالية المتحصل عليها بواسطة خوارزمية ماركووارت أو خوارزمية تنظيم النظرية الافتراضية ، كما استعملت درجة الحرارة ، الضغط، درجة الحرارة الحرجة ، الضغط الحرج، و العامل المركزي لكل المركبات المدروسة كمعطيات دخول للشبكة العصبية. وتمت مقارنة نتائج الشبكة العصبية مع النتائج التجريبية و مع النتائج المتحصل عليها بتطبيق معادلات الحالة من الدرجة الثالثة. يظهر نموذج الشبكة العصبية أنّ قيم الانحراف الكلي النسبي المطلق تساوي 5.51%، في حين أنّ القيم المتحصل عليها باستعمال معادلات الحالة من الدرجة الثالثة لبيبنغ روبينسن و ريدلش وونغ سواف مع فاندرولز هي 13,99 % و 22,96% على التوالي. على ضوء النتائج الاحصائية المتحصل عليها توصلنا إلى أنّ حساب الذوبانية بالشبكات العصبية أفضل بكثير من معادلات الحالة من الدرجة الثالثة.

الكلمات المفتاحية:

توازن المادة الصلبة و المائع فوق الحرج – معادلات الحالة من الدرجة الثالثة – قواعد خاصة بالمخاليط – المائع فوق الحرج (ثاني اوكسيد الكربون) – الذوبانية – الشبكات العصبية.

الكلمات المفتاحية:

توازن المادة الصلبة و المائع فوق الحرج – معادلات الحالة من الدرجة الثالثة – الخصائص العادمة – قواعد خاصة بالمخاليط – المائع فوق الحرج (ثاني اوكسيد الكربون) .