



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

DJEBBARI Warda

Le : [Click here to enter a date.](#)

MODELISATION DES EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE DES SYSTEMES TERNAIRES PAR LE MODEL RNA- NRTL

Jury :

Dr.	Merzougui Abdelkrim	MCA	Université de Biskra	Président
Dr.	Laiadi Djemoui	MCB	Université de Biskra	Encadreur
Dr.	Guettaf Temam Elhachmi	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

Remerciements

Avant tout, je doit remercier dieu de tout le puissant qui nous a donné la force, et le courage pour achever ce travail.

Un grand merci à mon encadreur Monsieur **Dr.Laiadi Djemoui** enseignant à l'université de biskra département chimie industrielle, pour son suivi sérieux, ses encouragements et ces conseils fructueux, sa disponibilité et sa confiance.

Je tien d'exprimer mes profondes gratitudees à Monsieur **Dr. Merzougui Abdelkrim** pour l'honneur qi m'a fait en acceptent de présider le jury de ce mémoire. Ainsi que Monsieur **Dr. Guettaf Temam Elhachmi** qui à bien accepter de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.

Mercie à tous les enseignants du département de chimie industrielle.

En fin j'espère que ce travail soit la bonne expression de mon gratitude.

Merci à tous.

DEDICACES

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense

joie, que je dédie mon travail :

A mon chère père

A ma chère mère

A mes sœurs

A mes frères

A toute ma famille,

A mes amis.

LISTE DE TABLEAUX

Tableau (II.1)	Fonctions d'activation $a = f(n)$	25
Tableau (III.1)	les données expérimentales des systèmes utilisées	39
Tableau (III.2)	Les valeurs de RMSD pour les systèmes étudiés	40
Tableau (III.3)	Les valeurs de paramètres d'interactions des systèmes étudiés	41

LISTE DE FIGURES

Figure(I.1)	Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires	5
Figure(I.2)	Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E	7
Figure(I.3)	L'influence de la température sur la zone de miscibilité	8
Figure(I.4)	L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité	9
Figure(I.5)	Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conoïdale) d'un système ternaire partiellement miscible	9
Figure(I.6)	Courbe de partage ou de distribution	10
Figure(I.7)	Cellule élémentaire d'un mélange à n constituant	14
Figure(II.1)	Structure d'un neurone biologique	21
Figure(II.2)	Un neurone réalise une fonction non linéaire bornée $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ où les $\{x_i\}$ sont les entrées et y la sortie	22
Figure(II.3)	Structure d'un neurone artificiel. Le neurone calcule la somme de ses entrées puis cette valeur passe à travers la fonction d'activation pour produire sa sortie	22
Figure(II.4)	représente le fonctionnement du neurone artificiel	24
Figure(II.5)	Fonction de transfert : (a) du neurone «seuil» ; (b) du neurone «linéaire», et (c) du neurone «sigmoïde»	25
Figure(II.6)	réseau de neurones à couches	26
Figure(II.7)	Exemple de réseau de neurones non-bouclé	27
Figure(II.8)	Exemple de réseau de neurones bouclé ou récurrent	27
Figure(II.9)	Erreur moyenne sur la base d'apprentissage en fonction du nombre d'itérations...	28
Figure(II.10)	Apprentissage supervisé	29
Figure(II.11)	Apprentissage non supervisé	29
Figure (III.1)	Architecture optimale de RNA utilisée	36
Figure (III.2)	Système Ethyllinoleate-éthanol-glycérol à T=323.15	42
Figure (III.3)	Système Ethyloleate -éthanol-glycérol à T=333.15	42

Figure (III.4)	Système Ethyl palmitate -éthanol-glycérol à T=343.15	42
Figure (III.5)	Système Ethyllaurate -éthanol-glycérol à T=353.15	43
Figure (III.6)	Comparaison entre les fractions expérimentale et estimée pour toutes les données du système ethyllinoleate-éthanol-glycérol	43
Figure(III.7)	Comparaison entre les fractions expérimentale et estimée pour toutes les données du système ethylolate -éthanol-glycérol	44
Figure(III.8)	Comparaison entre les fractions expérimentale et estimée pour toutes les données du système ethyl palmitate -éthanol-glycérol	44
Figure(III.9)	Comparaison entre les fractions expérimentale et estimée pour toutes les données du système ethyllaurate -éthanol-glycérol	45

Sommaire

Liste de tableaux.....	i
Liste de figure.....	ii
Sommaire	iii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Les équilibres et les thermodynamiques	
I.1- L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE	
I.1.1 Condition d'équilibre liquide-liquide :.....	4
I.1.2 Représentation d'équilibre :.....	4
I.1.2.1 Lecture des diagrammes ternaires :.....	4
I.1.2.2 Règle des mélanges : relation barycentrique :.....	6
I.1.3 Influence de la température et de la pression sur les diagrammes.....	8
I.1.4 Les droites d'équilibre (conoïdale):.....	9
I.1.5 Paramètres de suivi :.....	10
I.1.5.1 Le coefficient de distribution ou de partage :.....	10
I.1.5.2 Sélectivité :.....	10
I.1.5.3 Facteur de Séparation :.....	11
I.2-CONCEPTS ET DEFINITION THERMODYNAMIQUE	
I.2.1 Potentiel chimique et l'enthalpie libre (relation de Gibbs-duhem) :.....	11
I.2.2 Activité chimique et coefficient d'activité :.....	12
I.2.3 Les modèles de coefficient d'activité :.....	13
I.2.3.1 Modèle WILSON :.....	13
I.2.3.2 Modèle NRTL (Non Random Tow Liquids) :.....	14
I.2.3.3 Modèle UNIQUAC (Universal Quasichemical Activity coefficient) :.....	16
I.2.3.4 Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) :.....	17
CHAPITRE II : Les réseaux de neurone	
II.1 Introduction.....	20
II.2 L'histoire des réseaux de neurones artificiels.....	20
II.3 Définition	20
II.3.1 Le neurone biologique.....	20
II.3.2 Le neurone.....	21

II.4	Les réseaux de neurones artificiels (RNA).....	22
II.4.1	Définition.....	22
II.4.2	Principe des réseaux de neurones artificiels.....	23
II.4.3	La fonction d'activation.....	24
II.4.4	Architecture des réseaux de neurones.....	25
II.4.4.1	Les réseaux de neurones statiques (ou acycliques, ou non bouclés).....	26
II.4.4.2	Les réseaux de neurones dynamiques (ou récurrents, ou bouclés).....	27
II.5	Apprentissage des réseaux de neurones.....	27
II.5.1	Définition.....	27
II.5.2	Types d'apprentissage.....	29
II.5.2.1	Apprentissage supervisé (supervised learning).....	29
II.5.2.2	Apprentissage non supervisé.....	29
II.5.3	Règles d'apprentissages.....	30
II.5.3.1	Règle basée sur correction de l'erreur.....	30
II.5.3.2	Règle de Hebb.....	31
II.5.3.3	Règle d'apprentissage compétitif.....	31
II.5.3.4	Règle de Boltzmann.....	32
II.6	L'application des réseaux de neurones en génie chimique.....	32
CHAPITRE III : Modélisation d'équilibre liquide-liquide		
III.1	Introduction.....	34
III.2	Description du modèle thermodynamique hybride RNA-NRTL.....	34
III.3	Méthode d'optimisation - Algorithme Recuit simulé.....	37
III.4	Calcul des équilibres de phases liquide-liquide.....	38
III.4.1	Estimation des paramètres d'interaction binaire.....	39
III.4.2	Test du modèle - Prédiction des équilibres ternaires.....	39
III.5	Résultats de modélisation.....	39
CONCLUSION GENERALE.....		47
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....		49
ANNEX		
RESUME		

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Dans les applications industrielles on est souvent face à un problème d'équilibre entre phases de corps purs et de systèmes multi constituants. La modélisation de tels systèmes est un travail indispensable qui nous permet d'avoir une représentation continue des données à l'équilibre et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux. De plus, la modélisation nous permet de réduire le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception de procédés industriels. Cependant, pour arriver à obtenir un modèle satisfaisant il faut faire appel à des outils de thermodynamique assez rigoureux et robustes.

La thermodynamique des équilibres liquide-liquide permet de comprendre les interactions moléculaires entre les différentes espèces et les différentes phases.

L'existence d'interaction moléculaire au sein d'un système se traduit par un écart à l'idéalité dont l'importance est directement liée à la grandeur de ces interactions. Le plus souvent, il faut tenir compte de cette non-idéalité, selon les conditions et la complexité des systèmes en question.

Dans ce cas, l'utilisation des modèles d'activité est presque inévitable

Dans la littérature plusieurs modèles d'activité de prévision des équilibres entre phases sont utilisés tels que VAN LAAR, WILSON, UNIQUAC, NRTL et UNIFAC. L'amélioration de la précision de l'ajustement des données d'équilibre liquide-liquide dépend de la capacité du modèle utilisé et de l'algorithme de calcul pour l'estimation des paramètres d'interaction du modèle.

Dans les dernières années, les réseaux de neurones artificiels (RNA) a été proposée pour améliorer les capacités des modèles utilisés dans la conception de processus et la modélisation thermodynamique. Les RNA ont été appliqués comme modèles de substitution pour l'ajustement et la prédiction des données d'équilibre liquide-liquide de différents systèmes.

Le but principal du travail, est de la modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires à l'aide d'une combinaison de la méthode des réseaux de neurones artificiels et le modèle thermodynamique NRTL.

Notre travail est réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale, comprend-les trois chapitres suivants :

Le premier chapitre qui constituant deux axes, le premier axe touche sur l'étude des équilibres liquide-liquide, et le deuxième axe sera consacré à la présentation de quelques définition et concepts thermodynamique de l'équilibre liquide-liquide puis nous vous présente quelque modèles thermodynamiques.

Le deuxième chapitre sera destiné à une revue bibliographique centrée sur les définitions essentielles des réseaux de neurones et notamment leur apprentissage. Ensuite, nous présenterons les types de réseau de neurones le plus utilisés dans la représentation des modèles. Puis,

INTRODUCTION GENERALE

nous allons voir les étapes de conception d'un modèle neuronal et l'application des réseaux de neurones dans le domaine de génie chimique.

Le dernier chapitre sera consacré à une description détaillée de la modélisation des équilibres liquide-liquide avec le modèle hybride RNA-NRTL, ainsi que nous présentons les résultats de calcul relatifs à la modélisation de l'équilibre liquide-liquide (paramètres d'interaction) à partir de données expérimentales qui sont obtenus à partir de la littérature.

CHAPITRE I :

LES EQUILIBRES ET LES THERMODYNAMIQUES

Dans ce chapitre, nous présentons des définitions et des concepts de bases de la thermodynamique des équilibres entre les phases, qui sont utiles dans cette thèse. On présente les modèles NRTL.

I.1- L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

I.1.1. Condition d'équilibre liquide-liquide

À température et pression fixées, la condition d'équilibre entre phases se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système. Une conséquence de cette condition est :

$$dG_{T,P}=0 \quad (\text{I.1})$$

Considérant un mélange réparti entre deux phases liquides L^I et L^{II} , les variations élémentaires d'énergie de Gibbs de chaque phase sont liées aux potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases :

$$dG_{T,P}=\sum_i(\mu_i^I - \mu_i^{II})dn_i=0 \quad (\text{I.2})$$

A l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques de chaque constituant sont les mêmes dans les deux phases :

$$\mu_i^I=\mu_i^{II} \quad (\text{I.3})$$

Compte tenu de l'expression (III.3), la condition d'équilibre peut être écrite à partir des fugacités:

$$f_i^I=f_i^{II} \quad (\text{I.4})$$

Ou encore

$$a_i^I=a_i^{II} \quad (\text{I.5})$$

L'activité étant liée à la composition grâce au coefficient d'activité, l'expression (I.5) devient :

$$(\gamma_i x_i)^I=(\gamma_i x_i)^{II} \quad (\text{I.6}). [1]$$

I.1.2 Représentation d'équilibre

De tels systèmes ternaires sont représentés par des triangles, soit équilatéraux, dont les côtés sont gradués en fraction massique/ou molaire des constituants, soit par des triangles isocèles, dont les cotes de l'angle droit sont gradués en fraction massique des constituants. Les sommets du triangle correspondant aux corps purs, les points se trouvant sur les côtés correspondant aux systèmes binaires, les points à l'intérieur du triangle correspondant aux mélanges ternaires.

I.1.2.1 Lecture des diagrammes ternaires

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituants A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux.

Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) A-B, B-C, A-C. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $\% A + \% B + \% C = 100 \%$. La figure (I.1) rappelle les règles de lecture du diagramme.

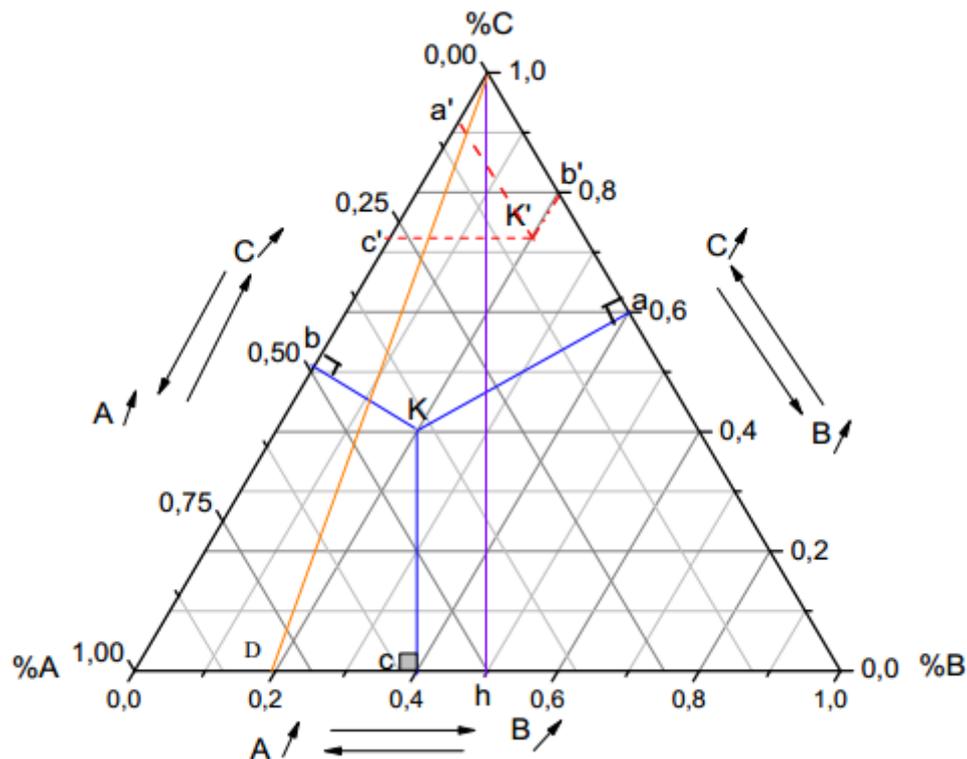


Figure (I.1) : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations différentes manières (figure I.1) :

1-Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux côtés $Ka + Kb + Kc$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC. La hauteur Ch représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100 % de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

$$\% A = Ka = 40 \% A$$

$$\% B = Kb = 20 \% B$$

$$\% C = Kc = 40 \% C$$

Soit : $Ch = 100 \% = Ka + Kb + Kc = 1$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage du constituant du sommet opposé à ce côté.

2-On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire K' en traçant les parallèles à chaque côté du triangle. La somme des trois segments obtenus sur les côtés du triangle $Ca' + Cb' + Ac'$ est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC :

$$CA = Ca' + a'c' + c'A, \text{ soit } CA = CB = AB = 100 \% = Ca' + Cb' + Ac'$$

et les fractions de chaque constituant sont :

$$\% A = Ca' = 10 \% A$$

$$\% B = Cb = 20 \% B$$

$$\% C = Ac' = 70 \% C$$

3-Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20 % de B . Si à ce binaire on rajoute le constituant D pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC . Lorsque la quantité de C augmentera, le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C . En tout point de la droite la proportion A/B restera inchangée et égale à 4.

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique.[2]

I.1.2.2 Règle des mélanges : relation barycentrique

Considérons un mélange ternaire ($A + B + C$) de masse R (kg) qui est mélangé à un mélange ternaire ($A + B + C$) de masse E (kg) mais de composition distincte. Le point M représentatif du ternaire ($A + B + C$) final a une composition intermédiaire entre R et E qui se situe graphiquement en un point de la droite RE dont on peut déterminer la position en écrivant les bilans massiques à l'aide de la figure (I.2).

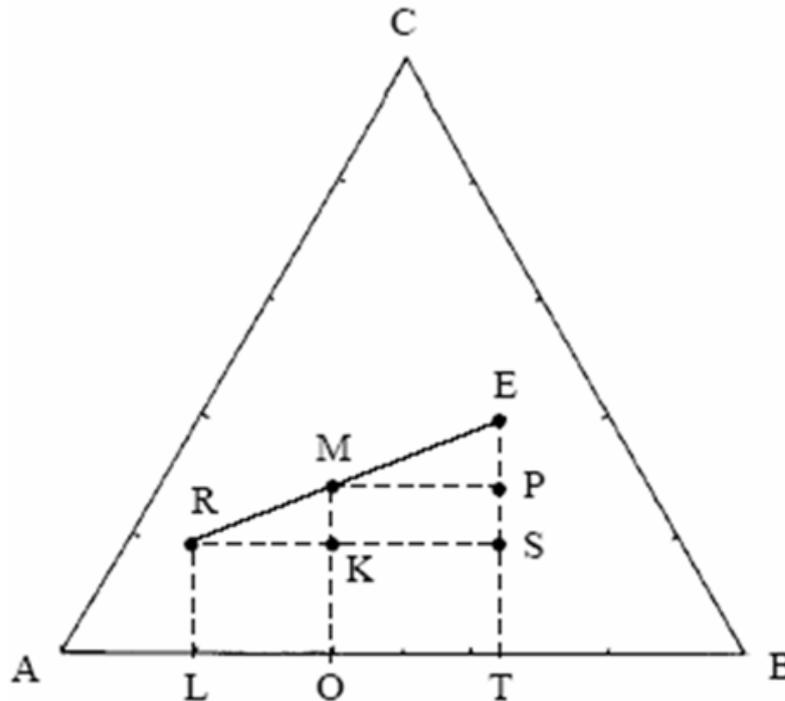


Figure (I.2) : Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.

• **Bilan massique global:**

$$R + E = M$$

R : masse (kg) du mélange R

E : masse (kg) du mélange E

M : masse (kg) du mélange M

• **Bilan massique sur le constituant C :**

$$R_{xR} + E_{xE} = M_{xM} \quad E_{xR} = RL = \% \text{ C dans R}$$

$$R_{xR} + E_{xE} = (R + E)_{xM} \quad x_E = ET = \% \text{ C dans E}$$

$$x_M = MO = \% \text{ C dans M}$$

Soit
$$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R} = \frac{EP}{PS} \quad (I.7)$$

Les relations dans les triangles semblables donnent
$$\frac{EP}{PS} = \frac{ME}{RM} \quad (I.8)$$

Les relations (I.7) et (I.8) conduisent à la règle des phases ou règle des segments inverses :

$$\frac{R}{E} = \frac{ME}{RM} \quad (I.9)$$

Cette relation permet de positionner le point M à partir des masses R et E. Ainsi lorsque :

- $\frac{R}{E} > 1$: le point M est plus proche de R que de E.
- $\frac{R}{E} < 1$: le point M est plus proche de E que de R.

Les bilans massiques sur les trois constituants conduisent aux relations qui traduisent le fait que le point M est le barycentre des points R et E affectés de coefficients égaux aux masses totales des mélanges correspondants. [3]

I.1.3 Influence de la température et de la pression sur les diagrammes

D'une façon générale, la pression affecte peu les propriétés des phases liquides, y compris le potentiel chimique ou la fugacité des constituants (tant qu'on est loin du point critique liquide-vapeur). La pression n'est donc pas une variable d'état pertinente pour étudier les équilibres liquide-liquide, tant qu'elle reste suffisante pour assurer qu'il n'y ait pas de phase vapeur.

Lorsqu'on traite d'équilibres liquide-liquide, on calcule d'ailleurs souvent la variance sous la forme $v=c+1-\phi$, c'est-à-dire qu'on la diminue d'une unité pour tenir compte de la non-influence de la pression.

La température a, elle une influence modérée sur les diagrammes de phases: d'une façon assez générale, on peut admettre que l'augmentation de température tend à diminuer l'étendue du domaine diphasique : l'augmentation de la température favorise la solubilité mutuelle des constituants [4].

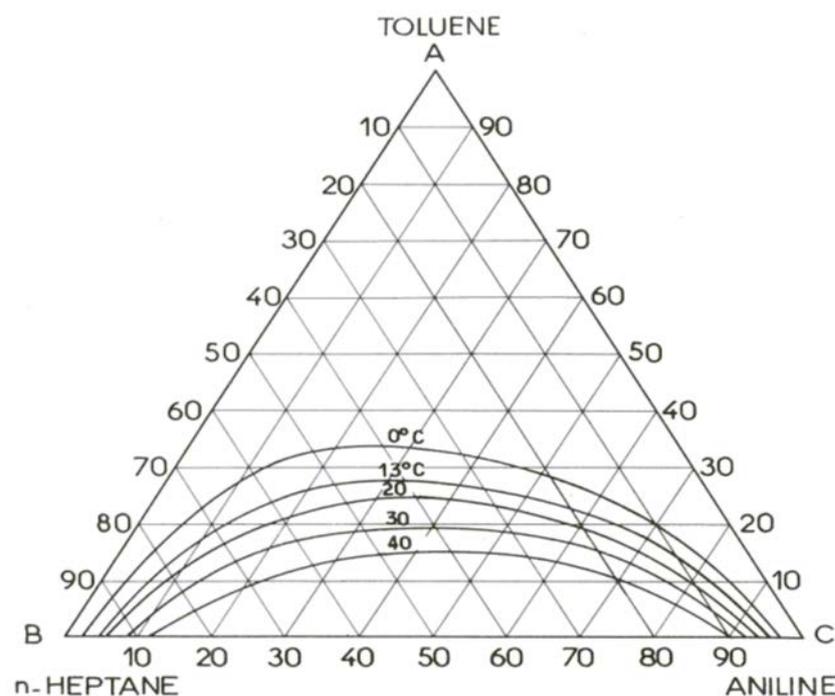
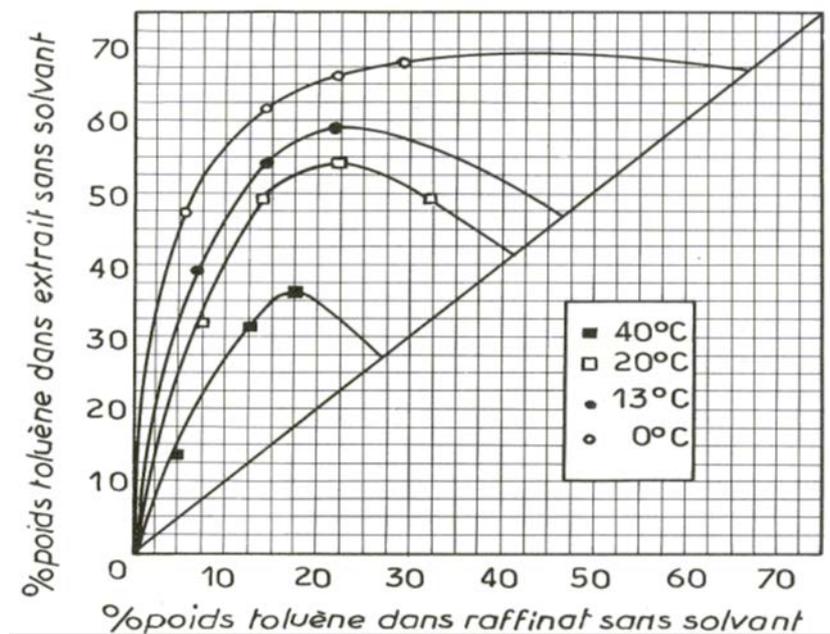


Figure (I.3) : L'influence de la température sur la zone de miscibilité.



Figure(I.4) : L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité [4].

I.1.4 Les droites d'équilibre (conoïdale)

On entend par ligne d'équilibre. Le segment de droite qui joint les deux points figuratifs de deux phases en équilibre (E et R) et qui contient le point M (point figuratif du mélange global) est appelé droite d'équilibre (figure I.5).

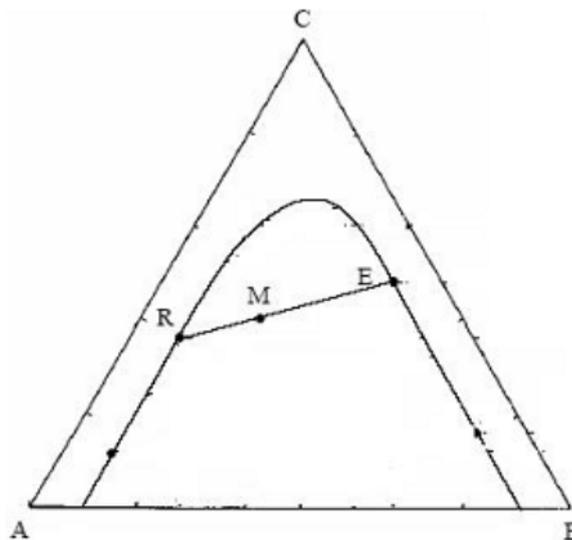


Figure (I.5): Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conoïdale) d'un système ternaire partiellement miscible.

Bien souvent, on détermine les droites d'équilibre à partir des données expérimentales, on réalise des séries des mélanges ternaires formant deux phases. L'analyse des deux phases en équilibre permet à déterminer les compositions des points figuratifs de chacune des deux phases (E et R) et de les situées sur le triangle de composition, la droite qui relie ces deux points représente une droite d'équilibre (figure I.5) [5].

I.1.5 Paramètres de suivi

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction.

I.1.5.1 Le coefficient de distribution ou de partage

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité du soluté dans le diluant et dans le solvant. Le partage d'un soluté entre la phase aqueuse et la phase organique est mesuré par le coefficient de partage ou de distribution D_i qui se définit comme le ratio de la concentration totale en soluté dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse à l'équilibre. Ce coefficient varie avec la nature des constituants en présence, leurs concentrations et la température.

$$D_i = \frac{y_B}{x_B} \quad (\text{I.10})$$

Où y_B et x_B sont respectivement les teneurs (massiques ou molaires) en soluté de l'extrait et du raffinat [6]. La courbe $Y_B = f(X_B)$ est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases. Elle est dénommée diagramme de distribution (ou de partage) et présente l'une des formes de la figure (I.6).

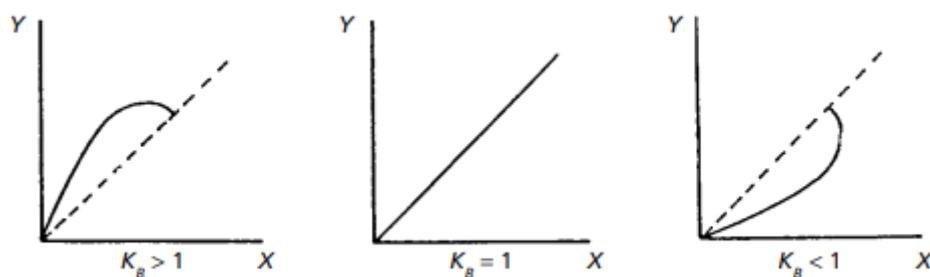


Figure (I.6) : Courbe de partage ou de distribution [7].

I.1.5.2 Sélectivité

On appelle sélectivité la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant. Elle est obtenue de la même façon que le coefficient de distribution remplaçant les concentrations y_B et x_B par les

concentrations des phases sans solvant Y_B et X_B , ces concentrations sont exprimées comme suit :

$$Y_B = \frac{y_B}{y_A + y_B} \text{ et } X_B = \frac{x_B}{x_A + x_B}$$

Ou plus simplement la sélectivité est le rapport des coefficients de distribution du soluté et de diluant.

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \quad (\text{I.11}).$$

- Le solvant est sélectif pour le constituant B (l'extrait s'enrichit en soluté) si : $Y_B/X_B > Y_A/X_A$

donc $S > 1$.

-Le solvant est sélectif pour le constituant A (le raffinat s'enrichit en soluté) si : $Y_B/X_B < Y_A/X_A$

donc $S < 1$.

La sélectivité varie avec les facteurs dont dépendent K_A et K_B , à savoir la température et les titres en soluté. La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant [8].

I.1.5.3 Facteur de Séparation

Dans le cas où l'on cherche à séparer des deux solutés 1 et 2, on doit prendre également en compte la sélectivité du solvant pour le soluté 2 par rapport à celle du soluté 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation β^* :

$$\beta^* = \frac{m_1}{m_2} \quad (\text{I.12})$$

Deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants [9].

I.2-CONCEPTS ET DEFINITIONS THERMODYNAMIQUES

I.2.1 Potentiel chimique et l'enthalpie libre (relation de Gibbs-duhem)

L'état d'un système chimique, homogène contenant N constituants, peut être caractérisé par une fonction thermodynamique des paramètres indépendants T, P et n_j ($1 < j < N$; n_j nombre de moles du constituant j) : l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs), G.

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (\text{I.13})$$

$$G = H - TS \quad (\text{I.14})$$

Où

H : enthalpie du système.

S : entropie du système.

T : température du système.

G dépend non seulement de T et P mais aussi du nombre de moles de chacun des constituants. La variation de G qui résulte de la variation de ces paramètres est donnée par :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.15})$$

$$\text{Ainsi ; } \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \mu_i \quad (\text{I.16})$$

Le potentiel chimique du constituant i, μ_i , représente la variation d'enthalpie libre du système ramenée à une mole du constituant i, à T, P, n_j ($i \neq j$) constants, lorsque l'on ajoute une quantité infinitésimale de i.

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{I.17})$$

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i) \quad (\text{I.18})$$

D'après (I.15), à température et pression constantes :

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.19})$$

De (I.17) et (I.18), il résulte la relation fondamentale de **Gibbs-Duhem** :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.20}) \quad [10].$$

I.2.2. Activité chimique et coefficient d'activité

Dans tous les cas, nous choisirons par convection d'exprimer le potentiel chimique du constituant i en fonction du potentiel chimique du même constituant dans l'état conventionnellement choisi en référence sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{I.21})$$

Où on a défini l'activité du constituant i dans sa phase, cette grandeur sans dimension est a priori une fonction de la température et de la pression et de la composition chimique de la phase dans laquelle se trouve le constituant i, cette fonction dépend aussi de l'état de référence choisi.

Le coefficient d'activité définie par le rapport de l'activité du constituant i en phase liquide à sa fraction molaire, on peut écrire :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{a_i}{c_i} \right) \quad (\text{I.22})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i \quad (\text{I.23})$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (I.24)$$

Où a_i : est l'activité globale de i .

c_i : est la fraction molaire du constituant i .

γ_i : est le coefficient d'activité du constituant i [11].

I.2.3 Les modèles de coefficient d'activité :

Le calcul des équilibres liquide-liquide repose sur l'estimation des coefficients d'activité. Pour prédire ou corrélérer ces derniers, on fera appel aux modèles (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC...), et, en principe, ces modèles devraient permettre le calcul des équilibres bi ou triphasiques avec les mêmes jeux de paramètres.

Les modèles de Van Laar et de Margules dont l'équation de l'enthalpie libre d'excès est exprimée à l'aide de deux paramètres qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir des données expérimentales (plus précisément à dilution infinie). Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires.

Dans la pratique, on utilise beaucoup aussi l'équation UNIQUAC décrite dans cette partie, et surtout l'expression en contributions de groupes UNIFAC, qui est basée sur l'expression UNIQUAC [12].

I.2.3.1 Modèle WILSON

Développée en 1964 par GM.WILSON, elle contient uniquement deux paramètres ajustables. Depuis son introduction, sous sa forme binaire elle a suscité une grande attention en raison de sa capacité de s'adapter aux systèmes fortement non idéaux.

Dans l'équation de WILSON, les effets de la différence dans la taille moléculaire et les forces intermoléculaires sont incorporés par extension du modèle de Flory-Huggin. Des fractions globales de volume de solution sont remplacées par la fraction locale de volume, qui est liée aux ségrégations locales des molécules provoquées par des différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. Le concept de composition locales qui diffèrent des compositions globales pour une solution binaire équimolaire globale. L'énergie libre d'excès pour un système binaire est donnée par :

$$\frac{G_E}{RT} = - \sum_{i=1}^n \ln \left[\sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} \cdot x_j \right] \quad (I.25)$$

Avec

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_i}{v_j} \exp \left[\frac{(\Lambda_{ij} - \lambda_{ij})}{RT} \right] \quad \text{Où : } i \neq j \quad (I.26)$$

Dans le cas où : $i=j \implies \lambda_{ij} = 1$

$-V_i, V_j$: sont les volumes molaires à température donnée des constituant i et j purs.

$-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$: est l'énergie d'interaction entre une molécule du constituant i et une autre molécule du constituant j . Donc la variation du coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^N x_j \cdot A_{ij} \right] - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \cdot A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot A_{kj}} \quad (I.27)$$

A_{ij} : paramètre d'interaction de WILSON.

Pour un mélange binaire l'énergie libre d'excès est donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = -X_1 \cdot \ln[X_1 + (X_2 \cdot A_{12})] - X_2 \ln[X_2 + (X_1 \cdot A_{21})] \quad (I.28)$$

Les coefficients d'activité seront dans ce cas :

$$1) \ln(\gamma_1) = \ln[X_1 + (X_2 \cdot A_{12})] + X_2 \left[\frac{A_{12}}{X_1 + (X_2 \cdot A_{12})} - \frac{A_{21}}{X_2 + (X_1 \cdot A_{21})} \right] \quad (I.29)$$

$$2) \ln(\gamma_2) = \ln[X_2 + (X_1 \cdot A_{21})] + X_1 \left[\frac{A_{12}}{X_1 + (X_2 \cdot A_{12})} - \frac{A_{21}}{X_2 + (X_1 \cdot A_{21})} \right] \quad (I.30)$$

Les paramètres de WILSON Λ_{ij} peuvent être calculés à diluant infinie et on a :

$$\ln(\gamma_1^\infty) = \ln A_{12} + 1 - A_{21} \quad \text{et} \quad \ln(\gamma_2^\infty) = -\ln A_{21} + 1 - A_{12} \quad (I.31)$$

Les Λ_{ij} avec $i \neq j$ doivent être positifs et si $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$ alors la solution est idéale. Si Λ_{12} et Λ_{21} sont supérieurs à l'unité, on a une déviation positive par rapport à l'idéalité, et dans le cas contraire c'est la déviation négative, et aussi les paramètres Λ_{ij} sont indépendants de la composition et à priori aussi approximativement, indépendants de la température.

L'équation de WILSON est actuellement l'une des plus recommandées parce qu'elle permet une représentation relativement simple des simple des équilibres liquide-vapeurs isobares, mais l'adaptation de l'équation de WILSON aux mélanges partiellement miscibles requiert l'introduction d'un paramètre supplémentaire [12].

I.2.3.2 Modèle NRTL (Non Random Tow Liquids)

L'équation NRTL, assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Elle tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales. Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants.

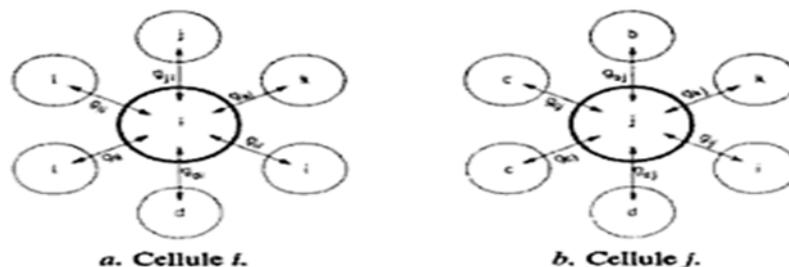


Figure (I.7) : Cellule élémentaire d'un mélange à n constituant

Pour prendre en considération le caractère non aléatoire de la réparation des molécules 1,2,...,j,...,k,...,n autour de la molécule i, on suppose que les fractions molaires locales X_{ji} et X_{ii} (probabilité de trouver une molécule j ou i, première voisine d'une molécule i) sont liées par la relation suivante :

$$\frac{X_{ij}}{X_{ii}} = \frac{X_j \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji}}{RT}\right)}{X_i \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji}}{RT}\right)} \quad (\text{I.32})$$

Les g_{ji} et g_{ii} sont des paramètres d'énergie libre pour les interactions j-i et i-i.

α_{ji} : Caractérise la réparation non aléatoire des molécules j autour de la molécule centrale i.

X_j et X_i : Sont les fractions molaires globales des constituants j et i dans le mélange.

On pose de plus : $\alpha_{ii} = \alpha_{ji}$

Donc on peut écrire :

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{X_j}{X_i} \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}\right) \quad (\text{I.33})$$

On déduit les valeurs des constituants molaires locales :

$$x_{ji} = \frac{X_j \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_K X_k \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right)} \quad (\text{I.34})$$

Donc on a fait apparaître dans l'expression précédente les trois paramètres NRTL valables à la température T pour un couple i-j de la cellule :

$$C_{ij} = g_{ij} - g_{ii} \quad \text{et} \quad C_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$$

L'enthalpie libre molaire d'une cellule ayant i en son centre est la somme des enthalpies libres de chacun des couples i-j de cette cellule, dans le mélange on a :

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} \cdot g_{ji} \quad (\text{I.35})$$

Et dans le liquide pur : $g_{pur}^i = g_{ii}$

L'enthalpie libre molaire d'excès d'un mélange de n constituants est la somme des n variations d'enthalpie libre liées au transfert de X_i molécules de constituant i d'une cellule de liquide i pur à une cellule prise dans le mélange et ayant une molécule i en son centre.

$$g_E = RT \sum x_i (g^i - g_{pur}^i) \quad (\text{I.36})$$

Ce qui peut s'écrire en explicitant les fractions molaires locales en faisant apparaître les paramètres NRTL :

$$g^E = RT \sum x_i \cdot \frac{\sum_j X_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_K X_K G_{Ki}} \quad (\text{I.37})$$

Où :

$$G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right) \quad \text{et} \quad \tau_{ji} = \left(\frac{C_{ji}}{RT}\right)$$

L'extension de l'équation NRTL pour permettre son utilisation comme expression $g_E(T,x)$ dans un large domaine de température consiste à prendre pour les paramètres C_{ji} et α_{ji} des fonctions linéaires de la température, ce qui porte à six le nombre de paramètres par couple de constituants dans le mélange :

$$C_{ji} = g_{ji} - g_{ii} = C_{ji}^C + C_{ji}^T(T - 273.15) \quad (I.38)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ji}^C + \alpha_{ji}^T(T - 273.15) \quad (I.39)$$

Les paramètres C_{ji}^C et α_{ji}^C représentent la valeur des paramètres à 0°C et les paramètres C_{ji}^T et α_{ji}^T leur dépendance avec la température.

Dans l'expression de l'énergie libre d'excès, on peut déduire les coefficients d'activité dans le mélange comme suite :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot X_i}{\sum_K^N G_{Ki} \cdot X_K} + \sum_j^N \frac{X_j G_{ij}}{\sum_K^N G_{Kj} X_K} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_K X_K \cdot \tau_{Kj} \cdot G_{Kj}}{\sum_K^N G_{Kj} \cdot X_K} \right] \quad (I.40)$$

Les paramètres NRTL peuvent être calculés à dilution infinie au moyen des relations suivantes :

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (I.41)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \quad (I.42)$$

Le modèle représentant l'équation NRTL a été retenu en raison des avantages suivants :

- La flexibilité fournie par ses six paramètres permet de représenter toutes sortes de formes des coefficients d'activité en fonction de la composition d'un mélange binaire.
- Elle permet de représenter les équilibres liquide-liquide.
- Elle ne contient que des paramètres binaires et la validité du modèle qui a servi à l'établir est confirmée par la possibilité de prédire les équilibres liquide-vapeur des mélanges ternaires et supérieurs à partir de données binaires et les équilibres liquide-liquide à plus de trois constituants à partir des ternaires.
- Elle permet de représenter les enthalpies de mélange [13].

I.2.3.3 Modèle UNIQUAC (Universal Quasi-chemical Activity coefficient) :

L'équation UNIQUAC (UNIversalQUasi-chemicalActivityCoefficient) a été proposée par Abrams et Prausnitz (1975).

L'enthalpie libre d'excès proposé par le modèle UNIQUAC se compose de deux contributions. La contribution combinatoire ($g^{E,comb}$) prend en considération les différences de tailles et de formes des molécules alors que la contribution résiduelle ($g^{E,res}$) rend compte des interactions moléculaires. Ainsi :

$$g^E = g^{E,comb} + g^{E,res} \quad (I.43)$$

Pour un mélange binaire, l'expression (I.43) s'écrit :

$$\frac{g^{E,comb}}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{Z}{2} (q_1 x_1 \ln \frac{\phi_1}{\theta_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\phi_2}{\theta_2}) \quad (I.44)$$

avec Z le nombre de coordination, ici fixé à 10, ϕ_i et θ_i les fractions de volume et de surface de la molécule i exprimées en fonction des paramètres structuraux r_i et q_i qui dépendent respectivement du volume et de la surface des molécules selon : [14].

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \text{ et } \phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (I.45)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \text{ et } \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (I.46)$$

I.2.3.4 Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient)

Le modèle de contribution de groupes UNIFAC est utilisé pour prédire des coefficients d'activité et permet ainsi la détermination des propriétés des mélanges et donc l'estimation des propriétés thermodynamiques des solutions liquides.

Ce modèle a été proposé par Fredenslund et al. (1975, 1977) Sur la base du modèle UNIQUAC dérivé de la théorie de Guggenheim (1952), et utilise le concept de contribution de groupes.

Les méthodes de contribution de groupes considèrent une molécule comme un ensemble de groupements fonctionnels tel que : CH₃, CH₂, CHNH₂.... Ces différents groupements (n, m) auront des paramètres structuraux, de volume r et de surface q, et entre ces groupements, il existe des interactions auxquelles on attribue des paramètres d'interactions a_{mn} et a_{nm} .

L'intérêt avec la méthode de contribution de groupes c'est que le nombre de groupements fonctionnels est inférieur aux nombres de composés qu'ils peuvent former. Ainsi à partir d'un nombre restreint de groupements fonctionnels, dont on connaît les paramètres structuraux et les paramètres d'interaction, il sera possible de reconstituer n'importe quel système et d'en déterminer les propriétés thermodynamiques et les équilibres entre phases.

Les propriétés des mélanges seront alors calculées à partir des propriétés des différents groupements plutôt qu'à partir des propriétés des molécules [15].

La méthode UNIFAC pour prédire les coefficients d'activité en phase liquide est basé sur l'équation UNIQUAC, dans laquelle les paramètres de volume moléculaire et de surface dans les termes combinatoires sont remplacés par :

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (I.47)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (I.48)$$

Où $\nu_k^{(i)}$ est le nombre de groupes fonctionnels de type k dans la molécule i, et R_k et Q_k sont les paramètres de volume et de surface, respectivement, pour le groupe fonctionnel de type k.

Le coefficient d'activité résiduel de l'espèce moléculaire i s'en déduit par la formule empirique :

$$\ln \gamma_i^{(res)} = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (I.49)$$

Où Γ_k est le coefficient d'activité résiduelle du groupe fonctionnel k dans le mélange proprement dit, et $\Gamma_k^{(i)}$ est la même quantité mais dans un mélange de référence qui ne contient que des molécules de type i.

Le modèle UNIFAQ présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes de contribution de groupe :

- Les paramètres sont essentiellement indépendants de la température.
- Les paramètres de taille et d'interaction binaire sont disponibles pour un large éventail de types de fonction.
- Les prévisions peuvent être faites sur une plage de température de 275 à 425 ° K
- et pour des pressions allant jusqu'à quelques atmosphères.
- Des comparaisons étendues avec des données expérimentales sont disponibles [16].

CHAPITRE II :
LES RESEAUX DE NEURONES

II.1 Introduction

Nous débutons ce chapitre par quelques définitions de base relatives aux réseaux de neurones, nous présenterons les méthodes d'apprentissage les plus utilisées.

Les réseaux de neurones sont une technique de traitement de données qui fera bientôt partie de la boîte à outils de tout ingénieur préoccupé de tirer le maximum d'informations pertinentes des données qu'il possède: élaborer des modèles, reconnaître des formes ou des signaux, commander des systèmes, faire des prévisions, etc. [17]

II.2 L'histoire des réseaux de neurones artificiels

Le concept des réseaux de neurones artificiels fut inventé en 1943 par deux chercheurs de l'Université de Chicago : le neurophysicien Warren McCulloch, et le mathématicien Walter Pitts. Dans un article publié dans le journal *Brain Theory*, les deux chercheurs présentent leur théorie selon laquelle l'activation de neurones est l'unité de base de l'activité cérébrale.

En 1957, le Perceptron fut inventé. Il s'agit du plus ancien algorithme de Machine Learning, conçu pour effectuer des tâches de reconnaissance de patterns complexes. C'est cet algorithme qui permettra plus tard aux machines d'apprendre à reconnaître des objets sur des images.

Il aura fallu attendre le début des années 2010, avec l'essor du big Data et du traitement massivement parallèle, pour que les Data Scientists disposent des données et de la puissance de calcul nécessaires pour exécuter des réseaux de neurones complexes. En 2012, lors d'une compétition organisée par ImageNet, un Neural Network est parvenu pour la première fois à surpasser un humain dans la reconnaissance d'image.

C'est la raison pour laquelle cette technologie est de nouveau au coeur des préoccupations des scientifiques. A présent, les réseaux de neurones artificiels ne cessent de s'améliorer et d'évoluer de jour en jour [18].

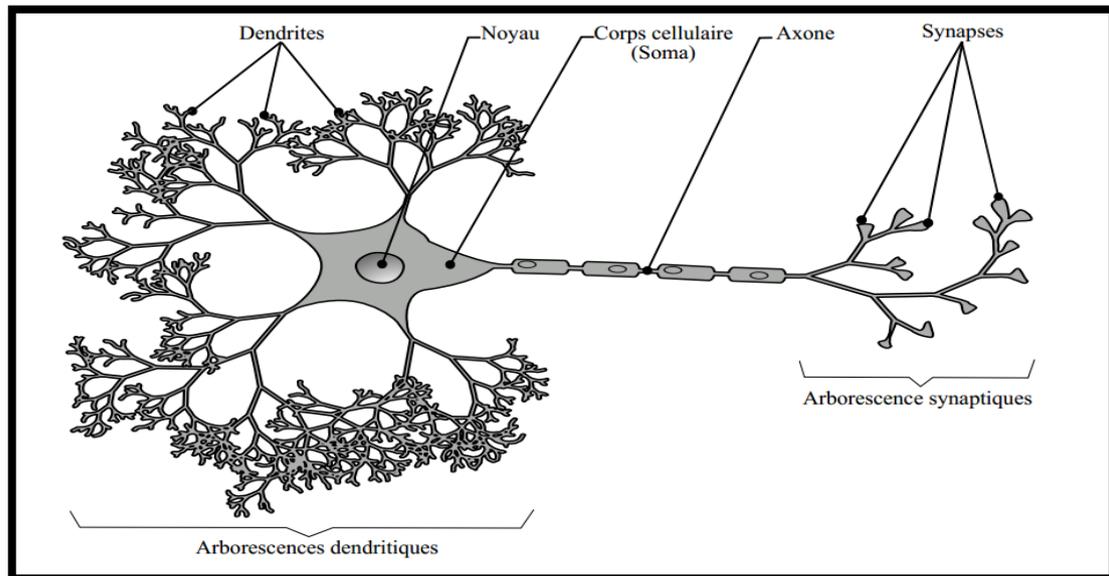
II.3 Définition

II.3.1 Le neurone biologique

Est une cellule excitable constituant l'unité fonctionnelle de base du système nerveux. Les neurones assurent la transmission d'un signal bioélectrique appelé influx nerveux.

Dans le système nerveux des êtres vivants, on peut compter entre quelques milliers à plusieurs milliards de neurones distribués sur tout le corps. La structure d'un neurone, telle qu'elle est schématisée sur la figure (II.1), est composée d'un corps cellulaire avec un noyau dont le rôle est d'activer ou non le neurone selon l'excitation reçue. D'un côté, le corps cellulaire se ramifie pour constituer des arborescences dendritiques. Sur ces arborescences, on peut compter des milliers de

dendrites qui serviront pour l'acheminement des informations en entrée vers le corps cellulaire nommé aussi Soma au niveau duquel tous les signaux d'entrée seront accumulés. D'un autre côté, le corps cellulaire se prolonge pour former la sortie du neurone nommée axone. Cette dernière pouvant avoir une longueur de quelques centimètres, se termine par une arborescence de synapses qui serviront comme points de contact avec les neurones adjacents [19].



Figure(II.1) : Structure d'un neurone biologique [19].

D'une manière très réductrice, un neurone biologique est une cellule qui se caractérise par :

- **Des synapses** : les points de connexions avec les autres neurones, fibres nerveuses.
- **Les dendrites** : les entrées du neurone.
- **L'axone** : la sortie du neurone vers d'autres neurones ou fibres musculaires.
- **Le noyau** : qui active la sortie en fonction du stimulus en entrée [20].

II.3.2 Le neurone

Par définition, un neurone est une fonction non linéaire, paramétrée, à valeurs bornées. On appelle entrées les variables sur lesquelles le neurone opère, et sortie le résultat de l'opération.

La figure(II.2) est une représentation graphique d'un neurone formel ([Mc Culloch, 1943], [Minsky, 1969]). Elle s'inspire de la représentation d'un neurone biologique, dont le rôle est de transmettre le signal électrique issu des dendrites vers la terminaison axonique du neurone.

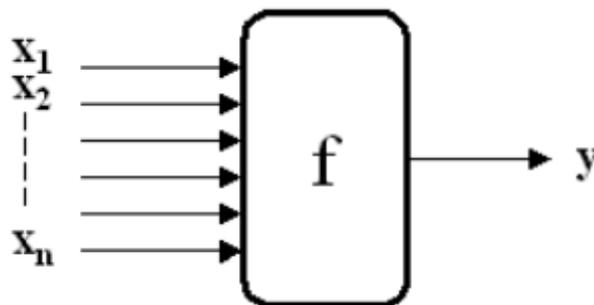


Figure (II.2): Un neurone réalise une fonction non linéaire bornée $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ où les $\{x_i\}$ sont les entrées et y la sortie[21].

II.4 Les réseaux de neurones artificiels (RNA)

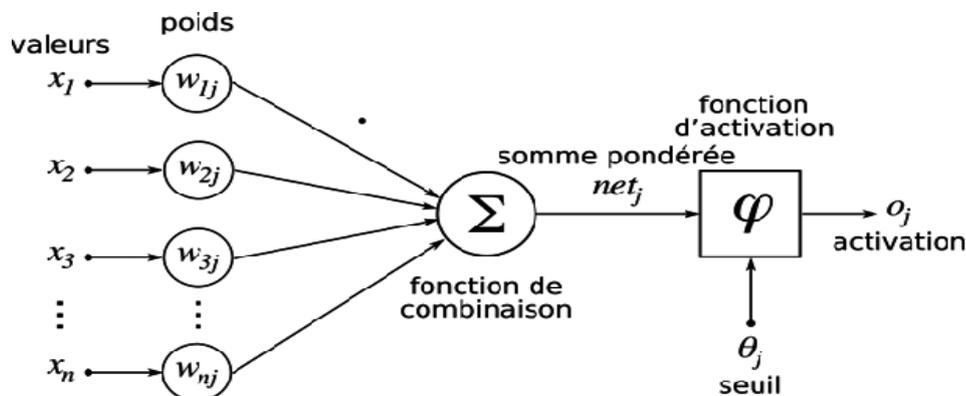
Un réseau de neurones est constitué de plusieurs neurones organisés d'une certaine manière de façon à ce que les sorties $\{y_m\}$ réalisent l'approximation de la fonction souhaitée en fonction des entrées $\{x_i\}$ [21].

II.4.1 Définition

Est un modèle mathématique qui tente de simuler la structure et fonctionnalités des réseaux neuronaux biologiques. Bloc de construction de base de chaque. Le réseau de neurones artificiels est un neurone artificiel, c'est-à-dire un modèle mathématique simple (fonction).

Un tel modèle a trois ensembles de règles simples: multiplication, sommation et activation.

À l'entrée de neurone artificiel les entrées sont pondérées ce qui signifie que chaque valeur d'entrée est multiplié par le poids individuel. Dans la section centrale du neurone artificiel se trouve la somme fonction qui additionne toutes les entrées et biais pondérés. A la sortie du neurone artificiel la somme des entrées et les biais précédemment pondérés passent par la fonction d'activation de creux qui est également appelée fonction de transfert[22].



Figure(II.3) :Structure d'un neurone artificiel. Le neurone calcule la somme de ses entrées puis cette valeur passe à travers la fonction d'activation pour produire sa sortie [23].

II.4.2 Principe des réseaux de neurones artificiels

Chaque neurone peut être vu comme un automate se composant d'entrées, d'une sortie et d'une fonction de transfert dans le réseau, les neurones sont connectés entre eux afin de permettre l'échange d'information via ces connexions. Les neurones sont regroupés en couches. Chacune d'elles constitue un sous-groupe qui réalise une opération indépendante des opérations effectuées par les autres sous-groupes. Habituellement chaque neurone est connecté à tous neurones dans la couche précédente et la couche suivante, excepté dans les couches d'entrée et de sortie du réseau. L'information donnée à un réseau de neurone est propagée couche par couche de l'entrée, à la sortie. Le réseau est construit grâce à un algorithme appelé algorithme d'apprentissage qui a pour but de calculer les différents paramètres. (Les poids associés aux différentes connexions).

Chaque neurone autre que ceux de la couche d'entrée se compose de deux éléments

- La jonction de somme qui additionne les signaux d'entrée après les avoir Multipliés par la matrice des poids W_i .
- La fonction d'activation qui reçoit deux signaux : la sortie de la jonction de Somme et la valeur "biaisée".

Du point de vue mathématique, l'entrée du neurone i s'écrit :

$$e_i = \sum_{j=1}^n W_{ij} \cdot X_j \quad (\text{II.1})$$

Où

e_i : Entrée globale du neurone i

x_j : Signaux d'entrée du neurone j

w_{ij} : Poids associé au signal reliant le neurone i au neurone j de la couche précédente.

Et sa sortie après transformation s'écrit :

$$y_i = f(e_i - \theta) \quad (\text{II.2})$$

θ : Seuil ou niveau d'activation du neurone.

f : Fonction d'activation (fonction de transfert).

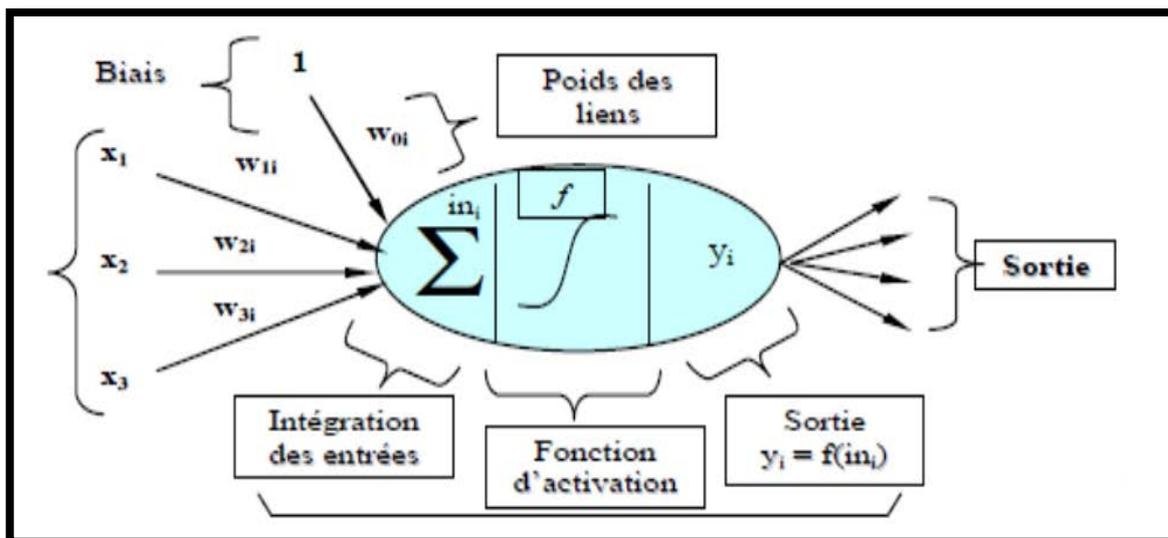


Figure (II.4) : représente le fonctionnement du neurone artificiel.

Le choix d'une fonction d'activation se révèle être un élément constitutif important des réseaux de neurones [24].

II.4.3 La fonction d'activation

Comme son nom l'indique, la fonction d'activation est une formule mathématique (algorithme) activée dans certaines circonstances. Lorsque les neurones calculent la somme pondérée des valeurs d'entrée + le biais, elles sont transmises à la fonction d'activation, qui vérifie si la valeur calculée est supérieure au seuil requis.

Si la valeur calculée est supérieure au seuil requis, la fonction d'activation est activée et une valeur de sortie est calculée.

Cette valeur de sortie est ensuite transmise aux couches suivantes ou précédentes (en fonction de la complexité du réseau), ce qui peut aider les réseaux de neurones à modifier le poids de leurs neurones[25].

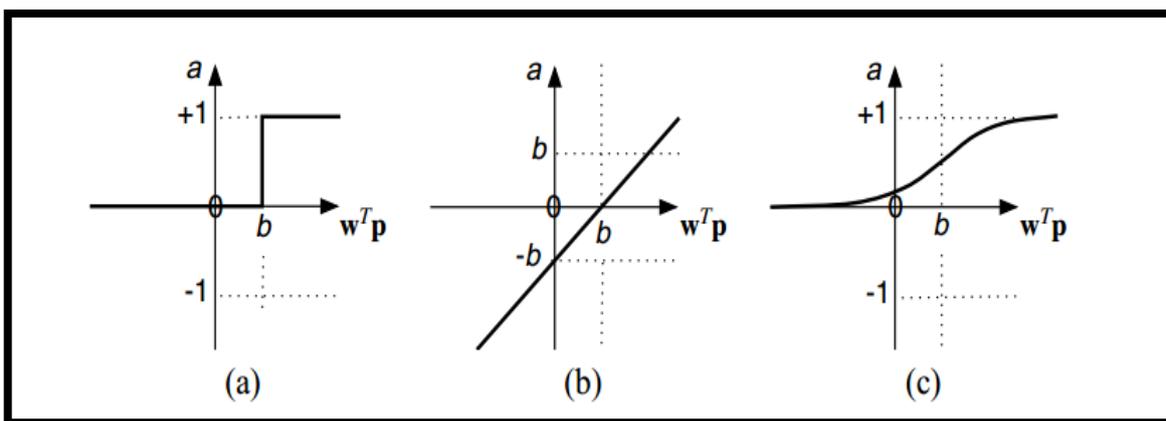
Le choix de la fonction d'activation est important pour obtenir un modèle utile en pratique, car il influe sur les propriétés du neurone formel [26].

Différentes fonctions de transfert pouvant être utilisées comme fonction d'activation du neurone sont énumérées au tableau II.1

Nom de la fonction	Relation d'entrée/sortie	Icône	Nom Matlab
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
sigmoïde	$a = \frac{1}{1+\exp^{-n}}$		logsig
tangente hyperbolique	$a = \frac{e^n - e^{-n}}{e^n + e^{-n}}$		tansig
compétitive	$a = 1$ si n maximum $a = 0$ autrement		compet

Tableau (II.1) : Fonctions d'activation $a = f(n)$.

Mais les fonctions le plus utilisée sont représentées par la figure(II.5).



Figure(II.5) : Fonction de transfert : (a) du neurone «seuil» ; (b) du neurone «linéaire », et (c) du neurone «sigmoïde»[27].

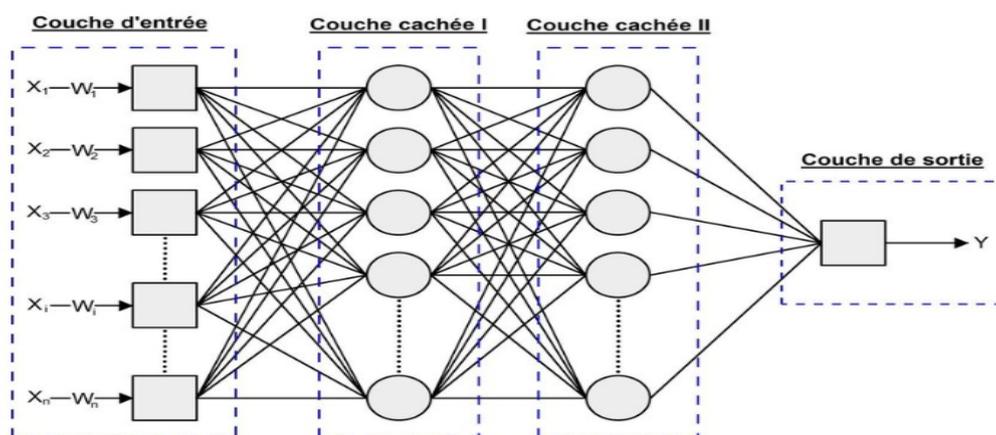
II.4.4 Architecture des réseaux de neurones

Le réseau consiste de plusieurs couches, qui s'appellent, par convention :

- **Couche d'entrée** : cette couche représente toujours une couche virtuelle associée aux entrées du système, composée des cellules d'entrée qui correspondent aux k variables

d'entrée. Ses neurones ont une fonction d'activation dite 'identité', laissant passer l'information sans la modifier.

- **Couches cachées** : chaque couche est composée de p neurones, dont la fonction d'activation est de la famille des sigmoïdes. Ces neurones n'ont aucun lien avec l'extérieur et sont appelés neurones cachés.
- **Couche de sortie** : elle constitue l'interface du réseau avec l'extérieur. Les neurones de cette couche ont une fonction d'activation linéaire ou non, suivant la nature du problème à résoudre. Ses sorties correspondent aux sorties du système [28].



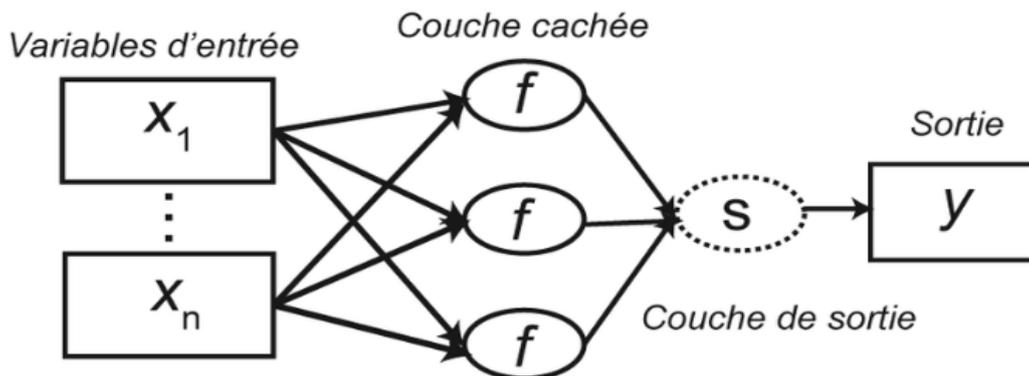
Figure(II.6) : réseau de neurones à couches [29].

On distingue deux structures de réseau, en fonction du graphe de leurs connexions, c'est-à-dire du graphe dont les nœuds sont les neurones et les arêtes les «connexions» entre eux-ci :

II.4.4.1. Les réseaux de neurones statiques (ou acycliques, ou non bouclés)

Un réseau de neurones non bouclé réalise une (ou plusieurs) fonction algébrique de ses entrées par composition des fonctions réalisées par chaque neurone. Dans un tel réseau, le flux d'information circule des entrées vers les sorties sans retour en arrière.

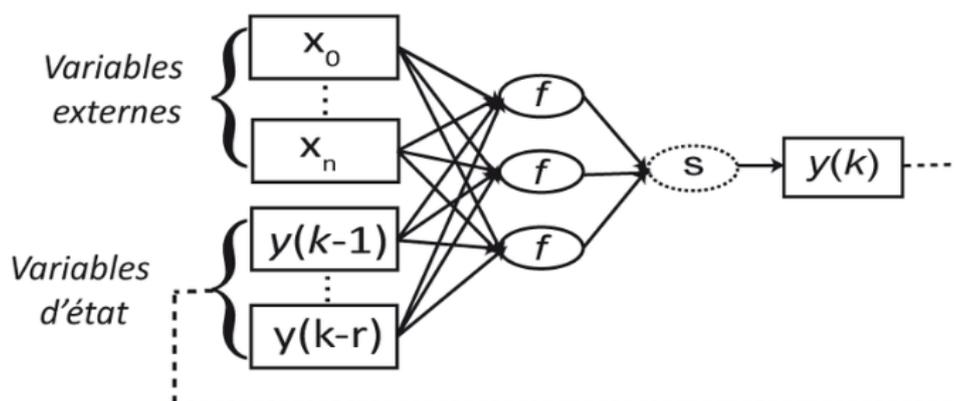
Il est utilisé principalement pour effectuer des tâches d'approximation de fonctions non linéaires, de modélisation de processus statiques non linéaires[30].



Figure(II.7) : Exemple de réseau de neurones non-bouclé [31].

II.4.4.2. Les réseaux de neurones dynamiques (ou récurrents, ou bouclés)

Les réseaux de neurones bouclés constituent un système dynamique à temps discret, régi par une (ou plusieurs) équations aux différences non linéaires, résultant de la composition des fonctions réalisées par chacun des neurones et des retards associés à chacune des connexions. Ils sont utilisés pour effectuer des tâches de modélisation de systèmes dynamiques, de commande de processus, contrôle de système ou de filtrage[30].



Figure(II.8) : Exemple de réseau de neurones bouclé ou récurrent[32].

II.5 Apprentissage des réseaux de neurones

L'apprentissage est vraisemblablement la propriété la plus intéressante des réseaux. Elle ne concerne cependant pas tous les modèles, mais les plus utilisés.

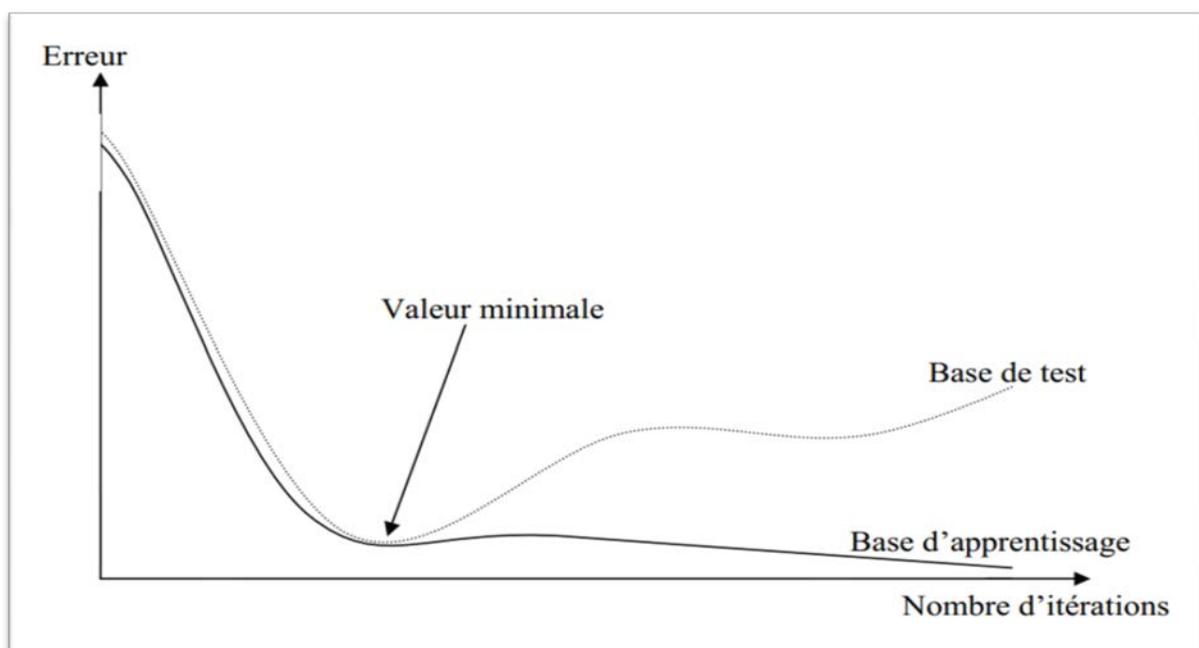
II.5.1. Définition

L'apprentissage est une phase du développement d'un réseau de neurones durant laquelle le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention du comportement désiré.

L'apprentissage neuronal fait appel à des exemples de comportement. Dans le cas des réseaux de neurones artificiels, on ajoute souvent à la description du modèle l'algorithme d'apprentissage. Le modèle sans apprentissage présente en effet peu d'intérêt. Dans la majorité des algorithmes actuels, les variables modifiées pendant l'apprentissage sont les poids des connexions.

L'apprentissage est la modification des poids du réseau dans l'optique d'accorder la réponse du réseau aux exemples et à l'expérience. Il est souvent impossible de décider à priori des valeurs des poids des connexions d'un réseau pour une application donnée. A l'issue de l'apprentissage, les poids sont fixés : c'est alors la phase d'utilisation[33].

Sur la figure (II.9) ci-dessous, on peut observer qu'au début de l'apprentissage, pour les premières itérations, l'erreur sur la base d'apprentissage est grande et peut légèrement augmenter étant donné que les poids initiaux sont choisis aléatoirement. Ensuite, cette erreur diminue avec le nombre d'itérations. L'erreur sur la base de test diminue puis augmente à partir d'un certain nombre d'itérations. Les poids retenus sont ceux qui minimisent l'erreur sur la base de test.



Figure(II.9):Erreur moyenne sur la base d'apprentissage en fonction du nombre d'itérations [34]

✓ *f* Surapprentissage

Il arrive qu'à faire apprendre un réseau de neurones toujours sur le même échantillon, celui-ci devient inapte à reconnaître autre chose que les éléments présents dans l'échantillon.

Le réseau ne cherche plus l'allure générale de la relation entre les entrées et les sorties du système, mais cherche à reproduire les allures de l'échantillon. On parle alors de surapprentissage : le réseau est devenu trop spécialisé et ne généralise plus correctement.

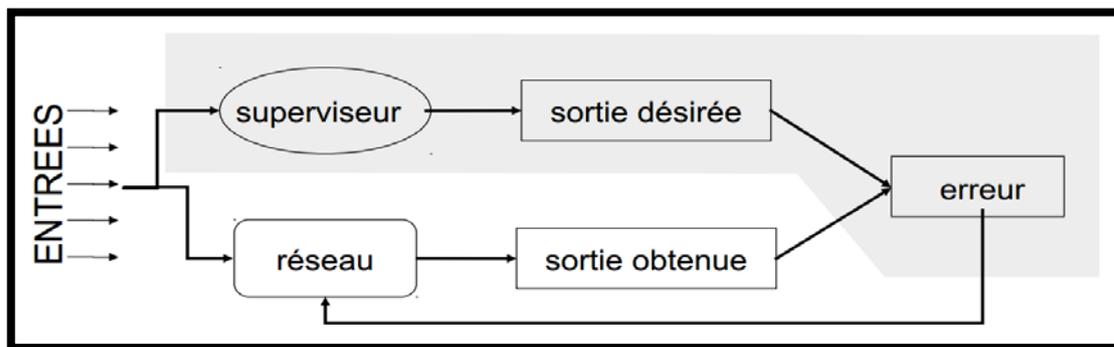
Ce phénomène apparaît aussi lorsqu'on utilise trop d'unités cachées (de connexions), la phase d'apprentissage devient alors trop longue (trop de paramètres réglables dans le système) et les performances du réseau en généralisation deviennent médiocres [34].

II.5.2. Types d'apprentissage

Il existe de nombreux types de règles d'apprentissage qui peuvent être regroupées en deux catégories :

II.5.2.1 Apprentissage supervisé (supervised learning)

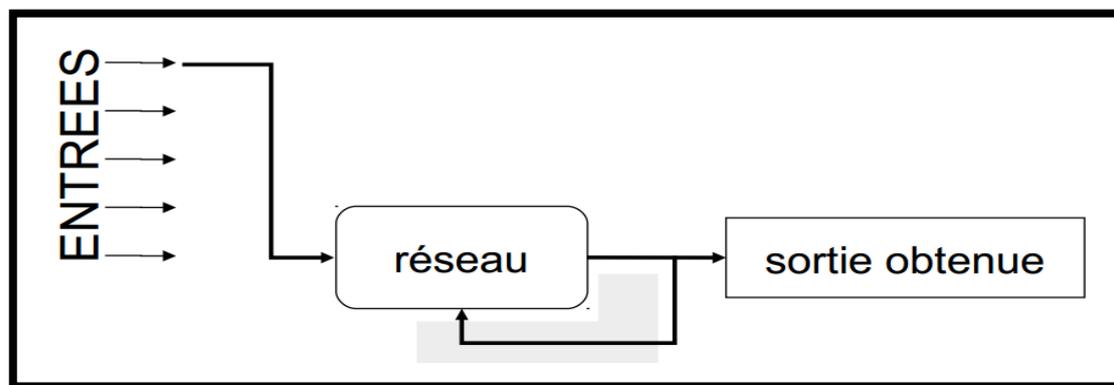
Pour les réseaux à apprentissage supervisé, on présente au réseau des entrées, et au même temps les sorties désirées pour cette entrée. Le réseau doit ajuster ses poids de façon à réduire l'écart entre la réponse désirée et la sortie du réseau. Cette procédure est répétée jusqu'à ce qu'un critère de performance soit satisfait. L'algorithme le plus utilisé est celui de la rétro propagation de l'erreur [35].



Figure(II.10) : Apprentissage supervisé [36].

II.5.2.2 Apprentissage non supervisé

Pour les réseaux à apprentissage non supervisé, aucune information sur la réponse désirée n'est fournie au réseau. On présente une entrée au réseau et on le laisse évoluer librement jusqu'à ce qu'il se stabilise. Ce comportement est connu sous le nom "auto organisation" [35].



Figure(II.11) : Apprentissage non supervisé [36].

II.5.3 Règles d'apprentissages

L'adaptation des poids d'un réseau de neurones nécessite un algorithme ou une règle. Pour chaque paradigme d'apprentissage et type de réseau on peut trouver une règle ou plus.

II.5.3.1 Règle basée sur correction de l'erreur

Cette règle est fondée sur la minimisation de l'erreur, observée en sortie, entre la valeur de la sortie désirée y_d et la sortie du réseau y ; cette erreur est pour chaque neurone :

$$e_i(t) = y_{d_i}(t) - y_i(t) \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Soit pour tout le réseau : } e(t) = y_d(t) - y(t) \quad (\text{II.4})$$

Alors on doit chercher un moyen de réduire autant que possible cette erreur. L'apprentissage par correction des erreurs consiste à minimiser un indice de performance F basé sur l'erreur e , dans le but de faire converger les sorties du réseau avec ce qu'on voudra qu'elles soient. Un critère très populaire est la somme des erreurs quadratiques :

$$F(e(t)) = \sum_{i=1}^m e_i^2(t) = e(t)^T e(t) \quad (\text{II.5})$$

Sachant que les paramètres libres du réseau sont les poids $W(t)$ donc l'indice peut être écrit :

$$F(e(t)) = F(W(t)) = F(t) \quad (\text{II.6})$$

Les poids du réseau évoluent de la façon suivante :

$$W(t+1) = W(t) + \eta L(t) \quad (\text{II.7})$$

Où $L(t)$ est la direction dans laquelle nous allons chercher le minimum et η est une constante positive déterminant l'amplitude du pas dans cette direction (la vitesse d'apprentissage). L'objectif est de faire en sorte que $F(t+1) < F(t)$.

Le développement en séries de Taylor de $F(t+1)$ autour de $W(t)$ donne :

$$F(t+1) = F(t) + \nabla F(t)^T \Delta W(t) \quad (\text{II.8})$$

Où $\nabla F(t)$ est le gradient de $F(t)$.

Si notre objectif est que $F(t+1) < F(t)$ on peut écrire :

$$F(t+1) - F(t) = \nabla F(t)^T \Delta W(t) < 0 \text{ soit } \nabla F(t)^T \Delta W(t) < 0 \text{ ou aussi } \nabla F(t)^T \eta L(t) < 0$$

$$\text{Cela est toujours vrai si : } L(t) = -\nabla F(t) \quad (\text{II.9})$$

$$\text{Donc } W(t+1) = W(t) - \eta \nabla F(t) \quad (\text{II.10})$$

II.5.3.2 Règle de Hebb

Cette règle est au nom du neurobiologiste Donald Hebb que vient d'énoncer en 1949 de la façon suivante :

« Si deux neurones de part et d'autre d'une synapse (connexion) sont activés simultanément, d'une manière synchrone, alors la force de ce synapse doit être augmentée. Si les mêmes deux neurones sont activés d'une manière asynchrone, alors le synapse correspondant doit être affaibli ».

Une telle synapse (connexion) est dite « synapse hebbien ».

Il utilise un mécanisme interactif, dépendant du temps et de l'espace, pour augmenter l'efficacité synaptique d'une manière proportionnelle à la correction des activités prés et post synaptiques.

Sous sa forme mathématique la plus simple la règle d'apprentissage est écrite comme suit :

$$\Delta W_j(t-1) = \eta X_j(t) y(t) \quad (\text{II.11})$$

η : Constante qui détermine la vitesse d'apprentissage.

$X_j(t)$:activité pré-synaptique et $y(t)$ activité post-synaptique à ce même temps.

L'équation(II.11)montre que les changements de poids $\Delta W_j(t)$ peuvent croître de façon exponentielle. Pour pallier à cette croissance exponentielle qui provoquerait invariablement une saturation du poids, on ajoute parfois un facteur d'oubli qui retranche de la variation de poids, une fraction α du poids actuel. On obtient ainsi :

$$\Delta W_j(t-1) = \eta X_j(t) y(t) - \alpha W_j(t-1) ; 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (\text{II.12}).$$

II.5.3.3 Règle d'apprentissage compétitif

L'apprentissage compétitif s'applique généralement pour les réseaux à apprentissage non supervisé. Dans leur forme la plus simple, les réseaux qui utilisent cet apprentissage sont souvent constitués d'une seule couche de neurone de sortie totalement connectée sur les entrées. Un neurone vainqueur modifiera ses poids en les rapprochant d'un stimulus d'entrée X pour lequel il a battu tous les autres neurones lors de la compétition.

Si le neurone vainqueur admis des voisins la règle d'adaptation est comme suit :

$$\Delta W = \begin{cases} \eta_1 (x - w) & \text{si le neurone est vainqueur avec } \eta_1 > \eta_2 \\ \eta_2 (x - w) & \text{si le neurone est voisin du vainqueur} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

Le neurone est vainqueur s'il est le plus proche du stimulus d'entrée.

II.5.3.4 Règle de Boltzmann

Cette règle s'applique au réseau de Boltzmann ; qui est un réseau symétrique ($W_{ij} = W_{ji}$) et récurrent, ayant deux cellules de neurones une visible relie à l'environnement et une cachée pour le calcul. Ce réseau vient comme amélioration du réseau de Hopfield et possède une fonction d'activation stochastique.

La règle d'apprentissage consiste en l'ajustement des poids des connexions de telle sorte que les états des neurones de la cellule visible satisfassent une distribution probabiliste souhaitée. Durant la période d'apprentissage le réseau passe par deux phases, phase contrainte et phase libre. Alors l'adaptation des poids se fait comme suit :

$$\Delta W_{ij} = \eta (P_{ij}^+ - P_{ij}^-) \quad (\text{II.14})$$

Avec P_{ij}^+ est la probabilité que les neurones i et j soient coactives durant la phase contrainte et P_{ij}^- la probabilité qu'ils soient coactives durant la phase libre [37].

II.6 L'application des réseaux de neurones en génie chimique

Les réseaux de neurones ont été appliqués avec succès en génie des procédés :

Chimie théorique et computationnelle

En chimie théorique / informatique, nous pouvons obtenir certaines applications des techniques RNA telles que la prédiction du potentiel d'ionisation, la lipophilicité des produits chimiques, les propriétés chimiques / physiques / mécaniques du polymère en utilisant des indices topologiques et la permittivité relative et la diffusion d'oxygène des matériaux céramiques [38].

Chimie analytique

Il existe plusieurs études en chimie analytique utilisant des techniques RNA dans le but d'obtenir un étalonnage et une analyse multi variées des données de spectroscopie, ainsi que de modéliser le comportement de rétention HPLC et la cinétique de réaction [38].

Chouai et al (2000)

Présentent une nouvelle application des réseaux de neurones pour la modélisation d'une installation chimique pilote : une colonne pulsée d'extraction liquide- liquide. Ce procédé de séparation présente un comportement non seulement variant dans le temps mais aussi un comportement hautement non linéaire.

Habituellement, les modèles physiques de simulation des installations chimiques décrivant certains aspects de l'hydrodynamique et du transfert de masse sont statiques ou très complexes exigeant un temps de calcul excessif. Les auteurs ont montré qu'il est possible d'améliorer avec succès les prédictions à travers l'utilisation d'un réseau de neurones multicouches (PMC) au lieu du modèle physique du processus [39].

CHAPITRE III :

MODELISATION D'EQUILIBRE
LIQUIDE-LIQUIDE

III.1 Introduction

La prédiction précise des propriétés physiques et des conditions d'équilibre des systèmes chimiques peut être considérée comme l'une des applications les plus importantes de la thermodynamique en génie chimique et des procédés.

La manière la plus courante de faire face à cette tâche est d'adapter les données expérimentales à un modèle thermodynamique et d'utiliser le modèle obtenu avec des paramètres ajustés pour prédire les propriétés dans d'autres conditions. L'un des inconvénients de cette approche est que l'estimation des paramètres comprend rarement un problème d'optimisation avec un résultat unique, c'est-à-dire que le problème d'optimisation est fréquemment une surface de réponse non convexe avec plusieurs minima locaux.

L'équilibre de phase liquide-liquide est un problème beaucoup plus grave car les expressions d'énergie libre de Gibbs en excès généralement utilisées dans la modélisation thermodynamique dépendent fortement de la composition et de la température. De ce fait, le développement de stratégies robustes pour les calculs d'équilibre de phase et l'optimisation des paramètres qui peuvent offrir des solutions fiables avec un effort de calcul relativement faible est le bienvenu [40,41].

En particulier, l'application de réseaux de neurones artificiels (RNA) a été proposée pour améliorer les capacités des modèles utilisés dans la conception de processus et les prévisions thermodynamiques [42]. Les RNA ont été appliqués comme modèles de substitution pour l'ajustement et la prédiction des données d'équilibre liquide-liquide de différents systèmes [43-45]. Des modèles thermodynamiques hybrides utilisant des RNA ont également été suggérés pour les calculs techniques [46, 47].

Ce chapitre présente un modèle hybride de composition locale pour corrélérer et simuler l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires. Ce modèle est basé sur l'hybridation de l'équation NRTL et le réseau neuronal artificiel. Les performances de ce modèle ont été testées avec plusieurs données expérimentales d'équilibre de phase des systèmes ternaires rapportées dans la littérature.

III.2 Description du modèle thermodynamique hybride RNA-NRTL

NRTL, pour Non-RandomTwoLiquids [48], est un modèle thermodynamique qui repose sur deux concepts importants : les concepts de composition locale et de dispersion non aléatoire. Ce dernier concept traduit l'aspect non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution, causé par les différences d'énergies d'interaction entre les molécules.

Cette équation du coefficient d'activité a été largement appliquée pour la modélisation et les calculs d'équilibres de phase [49]. Ce modèle utilise trois paramètres (c'est-à-dire deux paramètres d'interaction A_{ji} et A_{ij} , et un facteur de non-aléatoire $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$) pour chaque binaire d'un mélange où les coefficients d'activité peuvent être obtenus avec les équations suivantes :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^{N_C} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{N_C} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{N_C} G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^{N_C} x_l \cdot \tau_{lj} \cdot G_{lj}}{\sum_{k=1}^{N_C} G_{kj} \cdot x_k} \right]$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ij})$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{A_{ji}}{RT}$$

Où N_C est le nombre de constituants dans le mélange

R est la constante universelle du gaz

T est la température donnée en Kelvin

x_j est la fraction molaire du composant j.

Le modèle représentant l'équation NRTL a été retenu en raison des avantages suivants :

- La flexibilité fournie par ses six paramètres permet de représenter toutes sortes de formes des coefficients d'activité en fonction de la composition d'un mélange binaire.
- Elle permet de représenter les équilibres liquide-liquide.
- Elle ne contient que des paramètres binaires et la validité du modèle qui a servi à l'établir est confirmée par la possibilité de prédire les équilibres liquide-vapeur des mélanges ternaires et supérieurs à partir de données binaires et les équilibres liquide-liquide à plus de trois constituants à partir des ternaires.
- Elle permet de représenter les enthalpies de mélange.[50]

Dans cette étude, cette équation de composition locale a été hybridée avec les réseaux de neurones pour développer un nouveau cadre thermodynamique pour modéliser le comportement de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires. Cette modification permet une généralisation plus facile de l'équation NRTL pour modéliser les données d'équilibres de phase dans différentes conditions de fonctionnement.

Plus précisément, les réseaux de neurones ont été utilisés pour déterminer les paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL où les coefficients d'activité correspondants ont été calculés avec ces paramètres d'interactions.

La performance du processus d'entraînement RNA dépend de certaines variables telles que le taux d'apprentissage, coefficient de momentum, le nombre de neurones cachés, le nombre de couches cachées, le nombre d'itérations, la méthode d'entraînement, etc. dans la présente étude, le nombre de couches cachées et de neurones a été établi en entraînant différents réseaux à réaction de différentes topologies et en sélectionnant le meilleur basé sur la minimisation de l'erreur quadratique moyenne de la fonction de performance MSE et en améliorant la capacité de généralisation, dans le cas d'une réponse, MSE peut être définie comme:

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - Y_i)^2$$

Ce modèle hybride RNA-NRTL utilise la température et la composition de l'alimentation z_{Fi} à partir des données d'équilibre liquide-liquide comme variables indépendantes. Par conséquent, on peut estimer les paramètres du modèle NRTL en utilisant un feed-forward RNA avec une couche cachée (Figure III.1).

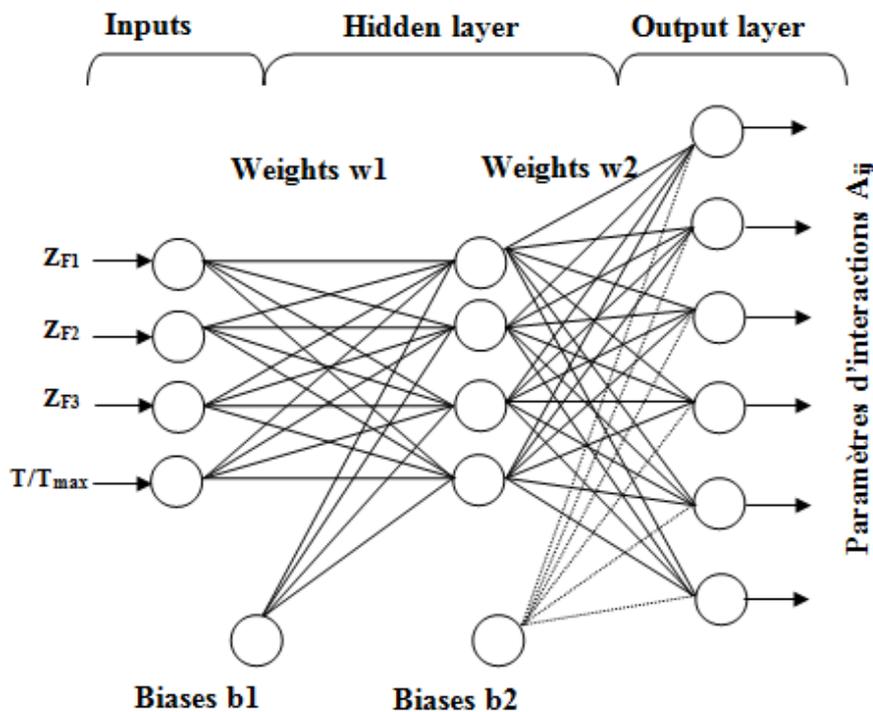


Figure (III.1) : Architecture optimale de RNA utilisée

On peut exprimer cette architecture RNA par les équations suivantes :

$$u_{1j} = \sum_{l=1}^{N_c} w_{1jl} Z_{Fl} + w_{1jN_{c+1}} \frac{T}{T_{max}} + b_{1j} \text{ avec } j = 1, \dots, N_n$$

$$y_{1j} = f_a(u_{1j}) \text{ avec } j = 1, \dots, N_n$$

$$u_{2j} = \sum_{k=1}^{N_n} w_{2jk} y_{1k} + b_{2j} \text{ avec } j = 1, \dots, N_p$$

$$y_{2j} = u_{2j}$$

$$A_{ij} = y_{2j}$$

Où T_{\max} : est la température maximale dans l'ensemble des données expérimentales utilisées dans la corrélation de données d'équilibre liquide-liquide.

N_n est le nombre de neurones utilisés dans la couche cachée des RNA.

N_p : est le nombre de paramètres d'interaction binaire A_{ij} de NRTL

w_{ijk} et b_{ij} : sont les poids et les biais qui sont les paramètres réglables des RNA

f_a : est la fonction d'activation.

Les équations de la fonction d'activation utilisées dans ce travail sont :

$$f_{a1} = \frac{1}{1 + \exp(-u)}$$

$$f_{a2} = \frac{1 - \exp(-u)}{1 + \exp(-u)}$$

Les calculs préliminaires ont montré qu'une couche cachée pour les RNA offrait de bonnes performances pour la modélisation des systèmes d'équilibre liquide-liquide. Mais, selon la complexité du comportement de phase du système en question, des couches cachées supplémentaires devraient être nécessaires pour améliorer la précision du modèle.

Pour un mélange de N_C constituants, le modèle NRTL nécessite $2 \sum_{i=1}^{N_C} (N_C - i)$ paramètres d'interaction A_{ij} pour des valeurs données des paramètres non-aléatoire α_{ji} , qui sont fixes à la valeur $\alpha_{ji}=2$.

Si RNA avec une couche cachée sont utilisés pour estimer les paramètres binaires A_{ij} , le nombre de biais (b_{ij}) et de poids (w_{ijk}) à déterminer sont respectivement $N_n \times N_p$ et $N_n \times (N_C + 1 + N_p)$.

Pour un mélange ternaire (c.-à-d. $N_C = 3$), les paramètres d'interactions du modèle NRTL sont 6 paramètres, qui sont calculés à partir de 9 biais et 30 poids de RNA. Il est commode de remarquer que l'incrément du nombre de paramètres de modèle de RNA-NRTL n'implique pas un défi significatif dans le problème d'estimation des paramètres basé sur le fait que des méthodes d'optimisation globale robustes sont disponibles pour traiter des problèmes à grande échelle (c'est-à-dire multi variables) [51], qui peut être utilisé pour résoudre l'estimation du paramètres d'interactions de l'équilibre liquide-liquide.

III.3 Méthode d'optimisation - Algorithme Recuit simulé

La résolution d'un problème d'optimisation consiste à explorer un espace de recherche afin de maximiser (ou minimiser) une fonction donnée. Les complexités (en taille ou en structure) relatives à l'espace de recherche et à la fonction à maximiser conduisent à utiliser des méthodes de résolutions radicalement différentes. En première approximation, on peut dire qu'une méthode déterministe est adaptée à un espace de recherche petit et complexe et qu'un espace de recherche grand nécessite plutôt une méthode de recherche stochastique comme l'Algorithme Recuit simulé (Simulated Annealing). [52]

L'algorithme de recuit simulé est motivé par une analogie avec la mécanique statistique du recuit des solides [47]. Le système est dit en équilibre thermique à une température T si la probabilité d'être dans l'état i avec l'énergie E_i est régie par une distribution de Boltzmann.

Le processus de recuit conduit à cette loi de probabilité pour les états d'énergie. Une configuration particulière pour le recuit de systèmes physiques est analogue au vecteur de variables, et l'énergie est analogue à sa valeur fonctionnelle objective pour le problème de minimisation.

Les principaux paramètres de contrôle sont :

- la valeur initiale de la température
- la fonction de décroissance de la température
- le critère de changement de palier de température
- les critères d'arrêt.

L'efficacité du recuit simulé dépend fortement du choix de ses paramètres de contrôle, dont le réglage reste très empirique.

Dans ce travail, nous utilisons optimtool pour MATLAB comme outil de simulation de cette méthode.

III.4 Calcul des équilibres de phases liquide-liquide

Le problème de l'équilibre de phase implique la séparation des constituants N_C de fractions molaires de la charge Z_F en deux phases I et II à une température T et à la pression P . Les fractions molaires des constituants dans les deux phases sont x_i^I et x_i^{II} respectivement.

À l'équilibre, les activités des deux phases sont égales et les fractions molaires x_i^I et x_i^{II} sont calculées par le système d'équations décrit comme suit :

$$x_i^I \beta + x_i^{II} (1 - \beta) - z_i = 0 \quad i = 1 \text{ à } N_C$$

$$x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II} = 0 \quad i = 1 \text{ à } N_C$$

$$1 - \sum_i x_i^I = 0 \quad i=1 \text{ à } N_C$$

où β est la proportion de la charge allant vers la phase I et Z_F est la fraction molaire du constituant i dans la charge. γ_i est le coefficient d'activité calculé par le modèle NRTL.

Dans ce travail, La méthode Newton-Raphson a été appliquée pour résoudre ce système d'équations non linéaires en utilisant les compositions de phase expérimentales comme valeurs initiales dans la procédure d'estimation des paramètres.

Cette méthode est une procédure d'approximation successive basée sur une estimation initiale et utilise décomposition en série de Taylor.

III.4.1 Estimation des paramètres d'interaction binaire

Le calcul des paramètres d'interaction binaire est modélisé selon la procédure classique qui consiste à minimiser une fonction objective exprimée sous la forme suivante [53]:

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{N_c} W_{ijk} (x_{Ki}^{cal} - x_{Ki}^{exp})^2$$

Où W_{ijk} est le facteur de poids du composant i de la phase j pour la droite d'équilibre k^{eme} , et x^{cal} et x^{exp} dénote les compositions calculées et expérimentales, respectivement.

La régression de ces paramètres a été réalisée par minimisation des écarts relatifs entre les compositions expérimentaux et celles calculées (prédit) pour le système considéré. Ce calcul est réalisé par le biais de la méthode d'optimisation de la Recuit simulé.

III.4.2 Test du modèle - Prédiction des équilibres ternaires

La qualité de prédiction est habituellement mesurée par la déviation moyenne ou déviation de l'erreur quadratique moyenne (**Root Mean Square deviation**)(**RMSD**) qui définit comme suit :

$$RMSD = \sqrt{\frac{f}{N_h N_b N_c}}$$

Ou, N_h , N_b et N_c sont le nombre de : phases, conodales et constituants respectivement

III.5 Résultats de modélisation

Le tableau III.1 montre les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide des systèmes sélectionnés comme cas d'étude pour tester la performance de RNA-NRTL.

Tableau (III.1) : les données expérimentales des systèmes utilisées

Système	Température	Référence
---------	-------------	-----------

Ethyllinoleate-éthanol-glycérol	323.15, 333.15, 343.15, 353.15	[44-45]
Ethylolate-éthanol-glycérol		
Ethyl palmitate-éthanol-glycérol		
Ethyllaurate-éthanol-glycérol		

Les valeurs de ces systèmes sont résumées dans l'annexe.

Les résultats de RSMD sont présentés dans le tableau III.2 où la modélisation des données d'équilibre liquide-liquide a été réalisée avec RNA-NRTL et les deux fonctions d'activation.

On remarque que les valeurs de RMSD sont dépend de la fonction d'activation utilisé pour la modération d'équilibre liquide-liquide de ces systèmes.

Les valeurs de RSMD de RNA-NRTL variaient de 0.1483 à 0.0088, voir le tableau III.2.

Tableau (III.2) : Les valeurs de RMSD pour les systèmes étudiés

Système	T	RMSD	
		f_{a1}	f_{a2}
Ethyllinoleate-éthanol-glycérol	323.15	0.0262	0.0173
	333.15	0.0132	0.0228
	343.15	0.0174	0.0943
	353.15	0.0088	0.0311
Ethylolate-éthanol-glycérol	323.15	0.0175	0.0302
	333.15	0.0145	0.0241
	343.15	0.0118	0.0120
	353.15	0.0122	0.0120
Ethyl palmitate-éthanol-glycérol	323.15	0.0223	0.0928
	333.15	0.0720	0.1535
	343.15	0.0103	0.0107
	353.15	0.0125	0.0087
Ethyllaurate-éthanol-glycérol	323.15	0.0204	0.2371
	333.15	0.0901	0.0145
	343.15	0.0137	0.0132
	353.15	0.0849	0.0749

Cependant, cette approche de modélisation a également été surperformée par RNA-NRTL avec les différentes fonctions d'activation.

Ici, il est important de remarquer que la fonction d'activation est un paramètre pertinent dans l'application des RNA car elle est utilisée pour traiter le signal neuronal avec une équation mathématique qui transforme les valeurs de sortie dans le but de modéliser des systèmes non linéaires [56].

Les paramètres d'interactions optimales pour le modèle RNA-NRTL sont résumés dans le tableau suivant pour les valeurs de RMSD minimale :

La fonction d'activation f_{ai} a amélioré la corrélation des données d'équilibre liquide-liquide en obtenant les valeurs de RMSD les plus basses presque dans tous les systèmes ternaires.

Tableau (III.3) : Les valeurs de paramètres d'interactions des systèmes étudiées

i-j	T=323.15 K		T=333.15 K		T=343.15 K		T=353.15 K	
	$A_{ij} \cdot 10^3$	$A_{ji} \cdot 10^3$						
Ethyllinoleate-éthanol-glycérol								
1-2	1.0264	0.3203	-0.5419	0.4573	-0.7598	1.9669	0.1118	0.5197
1-3	1.1745	1.8458	1.1788	1.9481	3.0561	2.9270	1.5700	2.5135
2-3	1.2319	0.9183	-0.2032	-1.0528	0.0142	-1.4346	0.2373	-0.1468
Ethylolate-éthanol-glycérol								
1-2	0.2466	-0.3452	0.1366	0.3944	-0.6214	0.4712	0.3228	0.4415
1-3	0.9540	1.1145	0.9129	1.4685	1.0445	1.4435	1.0254	1.4395
2-3	1.0017	0.4518	0.2592	-0.2697	0.3972	-0.9766	0.8077	-0.2149
Ethyl palmitate -éthanol-glycérol								
1-2	0.1421	0.4502	-0.0237	1.9457	-0.8588	0.5410	0.1075	0.8040
1-3	0.8798	1.9028	1.4623	3.9056	1.6489	1.8954	1.2537	1.3155
2-3	0.3602	-0.2681	0.6268	-0.5487	0.1783	-1.0287	0.0419	0.2124
Ethyllaurate -éthanol-glycérol								
1-2	-0.5135	1.4388	0.4944	0.6827	-0.3007	0.1500	-0.4642	1.1676
1-3	2.2859	2.1516	1.1341	0.7298	2.0167	2.4677	1.5648	1.7103
2-3	0.0060	-0.5973	1.1908	0.2466	1.6326	-0.8201	-0.1699	-0.2239

Les figures suivantes représentent les conodales expérimentales et prédites par le modèle RNA-NRTL avec la fonction d'activation f_{ai} sont données :

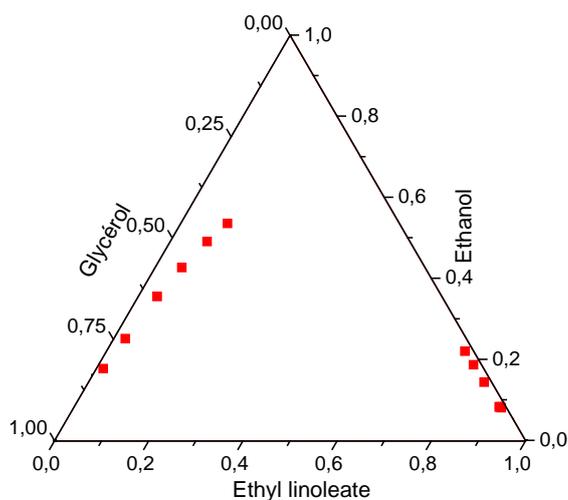


Figure (III.2) : Système Ethyllinoleate-éthanol-glycérol à T=323.15

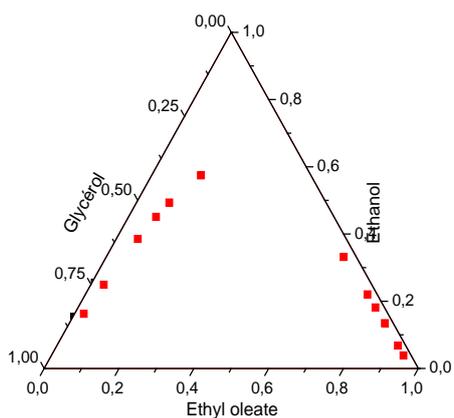


Figure (III.3) : Système Ethyloleate-éthanol-glycérol à T=333.15

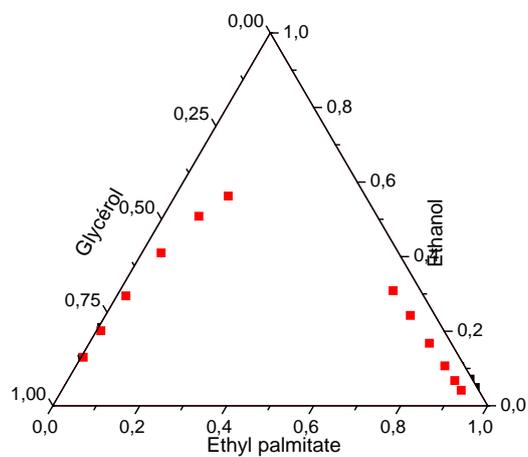


Figure (III.4) : Système Ethyl palmitate -éthanol-glycérol à T=343.15

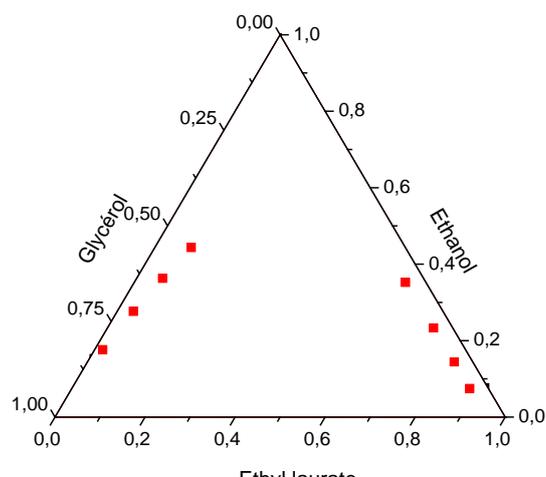


Figure (III.5) : Système Ethyllaurate -éthanol-glycérol à T=353.15

Les compositions d'équilibre calculées pour les deux phases avec le modèle RNA-NRTL ont montré une bonne concordance avec les données expérimentales et, par conséquent, une bonne correspondance avec les diagrammes de phase a également été obtenue.

Les compositions d'équilibre liquide-liquide expérimentales ont été tracées par rapport aux compositions prédites correspondantes pour toutes les conoidales utilisées dans l'estimation des paramètres d'interactions avec les modèles testés (Figure III.6-III.9).

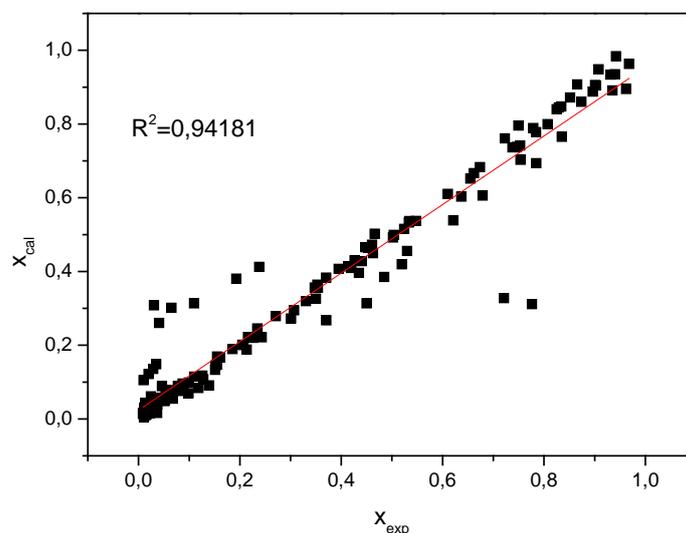


Figure (III.6) : Comparaison entre les fractions expérimentale et estimée pour toutes les données du système ethyllinoleate-éthanol-glycérol

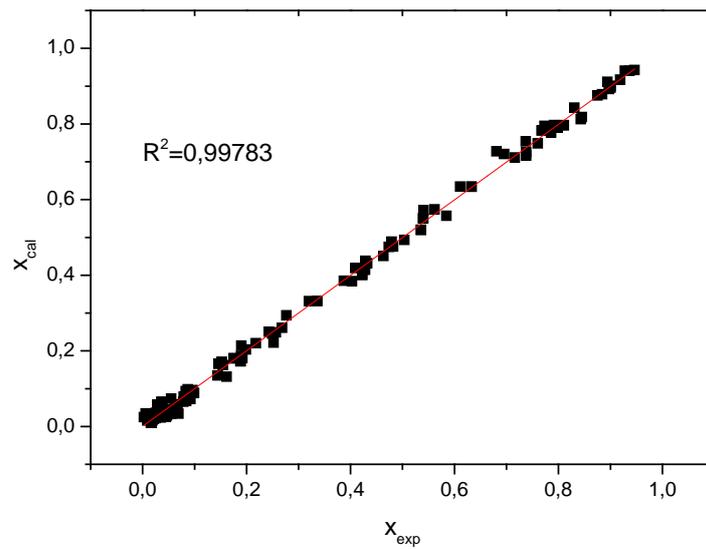


Figure (III.7) : Comparaison entre les fractions expérimentale et estimée pour toutes les données du système ethyloleate-éthanol-glycérol

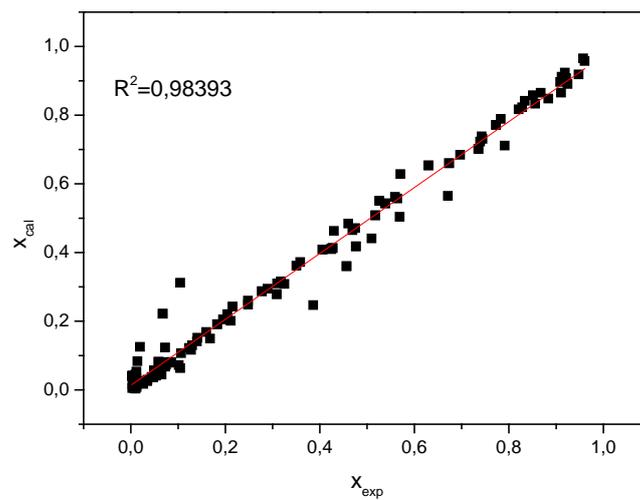


Figure (III.8) : Comparaison entre les fractions expérimentale et estimée pour toutes les données du système ethyl palmitate -éthanol-glycérol

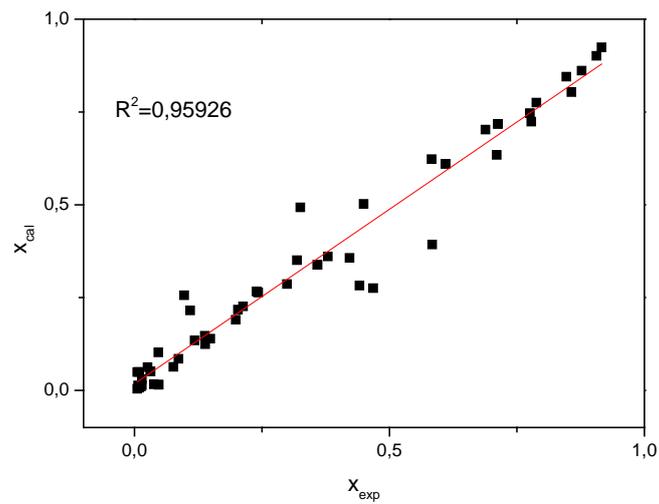


Figure (III.9) : Comparaison entre les fractions expérimentale et estimée pour toutes les données du système ethyllaurate -éthanol-glycérol

Le modèle RNA-NRTL a été montré des coefficients de corrélation R^2 presque unité; cependant, la combinaison de la méthode RNA et le modèle NRTL peuvent être appliqués pour prédire l'équilibre liquide-liquide et les paramètres d'interactions binaires pour les systèmes liquide-liquide.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

La génération de données expérimentales d'équilibres est très importante au niveau industriel car elle permet d'optimiser le fonctionnement des procédés impliqués. Par ailleurs, les modèles thermodynamiques de représentation des équilibres de phases doivent être aussi précises que possible pour avoir une bonne qualité d'interpolation.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons étudié les équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires à différentes températures par la combinaison de la méthode RNA et le modèle NRTL, TL pour la détermination des paramètres d'interaction, ainsi les lignes d'attache pour chaque système étudié à des températures différentes, ces systèmes sont les suivants :

- Ethyllinoleate-éthanol-glycérol
- Ethyloleate-éthanol-glycérol
- Ethyl palmitate -éthanol-glycérol
- Ethyllaurate-éthanol-glycérol

Ces résultats ont confirmé qu'un modèle hybride basé sur les RNA et NRTL offre des propriétés d'ajustement améliorées pour le traitement des données d'équilibre. Le nombre de neurones et de couches cachés en plus du type de fonction d'activation utilisée dans le modèle hybride RNA-NRTL peut être optimisé pour obtenir un niveau de précision cible pour la modélisation des données d'équilibre-liquide et la conception de processus.

Les avantages du modèle RNA-NRTL est la flexibilité pour améliorer sa précision d'adaptation via le réglage des neurones cachés et la fonction d'activation.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1]	GHIZELLAOUI. S, « Etude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique «liquide-liquide»», Thèse Doctorat, Université de Constantine, 2012.
[2]	BENSLAMA. M, «étude expérimentale des équilibres liquide-liquide par le modèle NRTL», mémoire de master, université de Oum el Bouaghi, 2013.
[3]	AIDAOUI. A, « Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes (Eau+ Acide Acétique+ Dichlorométhane) et (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle)», mémoire de magister, université de Biskra, 2012.
[4]	DJELLOULI. A, «étude expérimentale de l'équilibre d'un système ternaire (eau-acide propanoïque-huile de romarin)», mémoire de master, université de Biskra, 2016.
[5]	MERZOUGUI. A, «Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline», mémoire de magister, université de Biskra, 2010.
[6]	AIDAOUI.A, «Etude Expérimentale et Modélisation de l'effet du sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (Eau+ Acide Acétique+ Solvant)». Thèse de doctorat, université de Biskra, 2018.
[7]	KOLLER.E, Aide-mémoire de Génie chimique,3e éd, DUNOD, Paris, 2001, 2005, 2009.
[8]	DJARMANE.S & SAHRAOUI.M, «Etude des paramètres d'interaction dans des équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires avec des algorithmes évolutionnistes (calcul sur ordinateur)», mémoire de master, université Oum el Bouaghi, 2017.
[9]	BOURAQADI IDRISSE.A, «Extraction par solvant : étude et modélisation du système Tributylphosphate-Acide Monocarboxyliques», Thèse de doctorat. L'institut national polytechnique de Toulouse 2006.
[10]	Déatrice RAT, «Détermination des activités des espèces en phase organique, Application d'UNIQUAC et UNIFAC a la modélisation des systèmes d'extraction liquide-liquide », Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1998).
[11]	LABED. N, « Expérimentation et modélisation des équilibres entre les phases liquides (Application de l'équation NRTL)», thèse de doctorat, université de Biskra, 2018.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[12]	LAIADI. Dj, «étude du transfert de matière multi constituant dans les procédés de séparation avec transfert et réaction chimique», thèse de doctorat, université de Biskra, 2013.
[13]	BACHA.O, «étude expérimentale et modélisation des équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaire», thèse de doctorat, université de Biskra, 2016.
[14]	Yohann Coulier, «étude thermodynamique de solutions aqueuses d'amines démixantes pour le captage du dioxyde de carbone», thèse de doctorat, université blaise pascal, France, 2011.
[15]	BABA AHMED .N, «étude thermodynamique des diamines et de leurs mélanges : mesure et modélisation», thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2014.
[16]	HENLEY. Ernest J, SEADER. Junior D, «Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering», Wiley, 1981-p192.
[17]	MERABTI.Y, « Optimisation des réseaux de neurones MLP par l'algorithme hybride AG-RT pour le contrôle d'un système non linéaire», mémoire de master, université Oum el bouaghi, 2015.
[18]	https://www.lebigdata.fr/reseau-de-neurones-artificiels-definition . (25 avril 2019)
[19]	ABADI, M. « Réalisation d'un réseau de neurones " SOM" sur une architecture matérielle adaptable et extensible à base de réseaux sur puce "NoC"», thèse de doctorat, l'Université de Lorraine en cotutelle avec l'Université de Sousse, 2018.
[20]	MELKI, R. «Apprentissage des réseaux de neurones MLP par une méthode hybride à base d'une méta heuristique», mémoire de master, Université de Oum-El-Bouaghi, 2019.
[21]	GATET. L, «Intégration de réseaux de neurones pour la télémétrie laser», thèse de Doctorat, Université Toulouse, 2007.
[22]	SUZUKI, Kenji (Ed.). Artificial neural networks: methodological advances and biomedical applications. BOD–Books on Demand, 2011.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[23]	https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9seau_de_neurones_artificiels .
[24]	HAKKOUM. N & HAOUED MOUISSA. A, « Modélisation du comportement dynamique d'un système chimique par les réseaux de neurones», mémoire de master, Université kasdimerbahOurgla, 2017.
[25]	https://moncoachdata.com/blog/comprendre-les-reseaux-de-neurones/,21juin2020
[26]	BOUKHBZA. Med el Habib, «Application des réseaux de neurones artificiels pour la classification automatique des tissus mammaires», thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem l'UABM, 2018.
[27]	Parizeau, Marc. "Réseaux de neurones." GIF-21140 et GIF-64326 124 (2004).
[28]	DAMES. M, « Gestion de procédés discontinus: méthodologie de modélisation et d'optimisation d'opérations de dispersion liquide-liquide en cuve agitée», Thèse de doctorat, l'Université Al-BAATH (Syrie), 2015.
[29]	DAMES. M, « Gestion de procédés discontinus: méthodologie de modélisation et d'optimisation d'opérations de dispersion liquide-liquide en cuve agitée», Thèse de doctorat, l'Université Al-BAATH (Syrie), 2015
[30]	BelaidHiba et Berhoum Zineb, Modélisation et Optemesation d'extraction réactive par réseaux de neurones (RNA) et l'algorithme génétique (AG), mémoire de master, université de biskra, 2012.
[31]	https://www.researchgate.net/figure/Exemple-de-reseau-de-neurones-non-boucle-f-est-la-fonction-dactivation-des-neurones_fig9_277064567
[32]	https://www.researchgate.net/figure/Exemple-de-reseau-de-neurones-boucle-ou-recurrent-f-est-la-fonction-dactivation-des_fig10_277064567
[33]	HADJ KADDOUR.A & DJEDID. A, «Évaluation des performances des techniques RNA et ELM utilisées dans le développement des capteurs logiciels pour la surveillance de la qualité de l'eau», mémoire de master, université Mohamed boudiaf-m'sila ,2017.
[34]	AMMAR. Med. Y, «mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnels en vue de la transposition batch/continu», Thèse de doctorat, Toulouse, France, 2007.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[35]	NOURESSADAT.M, «Etude des performances des réseaux de neurones dynamiques à représenter des systèmes réels :une approche dans l'espace d'état», mémoire de magister, Université de Setif 1,2009.
[36]	Clergue, Manuel. "Réseaux de neurones artificiels." (2015).
[37]	GUESBAYA. T, «Identification et commande de robot manipulateur rigide et flexible en utilisant les réseaux de neurones et la logique floue», thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2012.
[38]	Maltarollo. ViníciusGonçalves; HONÓRIO. Káthia Maria; DA SILVA Albérico Borges Ferreira, Applications of artificial neural networks in chemical problems, Artificial neural networks-architectures and applications, 2013, 203-223.
[39]	MESSIKH. N, «application des réseaux de neurone pour redire le rendement de l'extraction liquide-liquide du phenol», thèse de Doctorat, Université BADJI Mokhtar-Annaba, 2008.
[40]	A. Marcilla, M.M. Olaya, M.D. Serrano, J.A. Reyes-Labarta. Aspects to be considered for the development of a correlation algorithm for condensed phase equilibrium data of ternary systems. Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 10100-10110.
[41]	A. Marcilla, J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya. Should we trust all the published LLE correlation parameters in phase equilibria? Necessity of their assessment prior to publication. Fluid Phase Equilibr. 433 (2017) 243-252.
[42]	H.A. Behrooz, R.B. Boozarjomehry. Prediction of limiting activity coefficients for binary vapor-liquid equilibrium using neural networks. Fluid Phase Equilibr. 433 (2017) 174-183.
[43]	H. Ghanadzadeh, M. Ganji, S. Fallahi. Mathematical model of liquid-liquid equilibrium for a ternary system using the GMDH-type neural network and genetic algorithm. Appl. Math. Model. 36 (2012) 4096-4105.
[44]	M. Moghadam, S. Asgharzadeh. On the application of artificial neural network for modeling liquid-liquid equilibrium. J. Mol. Liq. 220 (2016) 339-345.
[45]	F. Shaahmadi, M.A. Anbaz. The prediction of liquid-liquid equilibria for benzene / alkane/ionic liquids mixtures using intelligent models. J. Mol. Liq. 232 (2017) 396- 407.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[46]	U.I. Bravo-Sánchez, R. Rico-Martínez, G.A. Iglesias-Silva, J.F.J. Alvarado. Inference of mixing rules for thermodynamic equations of state using neural networks. <i>Latin Am. Appl. Res.</i> 32 (2002) 97-104.
[47]	U.I. Bravo-Sánchez, R. Rico-Martínez, G.A. Iglesias-Silva. Improvement of the empiricism in the BACK equation of state via hybrid neural networks. <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 41 (2002) 3705-3713.
[48]	H. Renon, J.M. Prausnitz. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. <i>AIChE J.</i> 14 (1968) 135-144.
[49]	S. Gebreyohannes, B.J. Neely, K.A.M. Gasem. One-parameter modified non-random two-liquid (NRTL) activity coefficient model. <i>Fluid Phase Equilibr.</i> 379 (2014) 196-205.
[50]	E.J. Henley, J.D. Seader, <i>Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering.</i> John Wiley and Sons, Inc, 1981.
[51]	G. Stracquadanio, P.M. Pardalos. <i>Stochastic methods for global optimization and problem solving.</i> Reference Module in Life Sciences, 2018.
[52]	R. Taylor, R. Krishna, <i>Multicomponent Mass Transfer,</i> John Wiley & Sons: New York. 1993.
[53]	J.M. Sorensen, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 1980.
[54]	Rodrigo N. Cavalcanti ^{1*} , Mariana B. Oliveira ² and Antonio J. A. Meirelles ¹ , Liquid-liquid equilibria for systems containing fatty acid ethyl esters, ethanol and glycerol at 333.15 and 343.15 K: experimental data, thermodynamic and artificial neural network modeling, <i>Brazilian Journal of Chemical Engineering</i> , 35(2018), 819 – 834.
[55]	Luis A. Follegatti-Romero, Mariana B. Oliveira b, Fabio R.M. Batista, Eduardo A.C. Batista , João A.P. Coutinho b, Antonio J.A. Meirelles, Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K, <i>Fuel</i> 94 (2012) 386–394.
[56]	S. Agatonovic-KusR. Beresford. Basic concepts of artificial neural network (ANN), modeling and its application in pharmaceutical research. <i>J. Pharmaceut. Biomed.</i> 22 (2000) 717-727.

ANNEX

Tableau : Données expérimentales LLE pour les systèmes ternaires Ester éthylique + éthanol + glycérol

T (K)	Compositions de la charge			Phase raffinat			Phase extrait		
	Z _{F1}	Z _{F2}	Z _{F3}	x ₁	x ₂	x ₂	x ₁	x ₂	x ₂
Ethyl linoleate(1)- + éthanol (2) + glycérol(3)									
323.15	27.483	45.309	27.208	9.936	54.765	35.299	72.285	24.316	3.399
	25.813	41.583	32.604	7.155	50.205	42.640	74.970	21.352	3.678
	32.158	33.227	34.615	3.564	44.020	52.416	82.498	15.243	2.259
	36.702	24.976	38.322	1.540	34.771	63.689	86.552	11.819	1.629
	20.501	20.502	58.997	1.123	23.494	75.383	90.790	7.786	1.424
	20.613	13.927	65.460	0.970	15.511	83.519	94.234	4.647	1.119
333.15	0.2356	0.4389	0.3255	0.1391	0.4661	0.3949	0.7380	0.2260	0.0359
	0.2598	0.3880	0.3522	0.0989	0.4480	0.4531	0.8071	0.1610	0.0319
	0.2788	0.3293	0.3919	0.0517	0.4140	0.5343	0.8740	0.1100	0.0160
	0.2843	0.2753	0.4404	0.0356	0.3540	0.6104	0.9030	0.0851	0.0119
	0.2344	0.2375	0.5282	0.0190	0.3070	0.6739	0.9400	0.0507	0.0093
	0.2786	0.1504	0.5711	0.0140	0.2070	0.7790	0.9680	0.0232	0.0088
343.15	0.2770	0.4374	0.2856	0.1098	0.5196	0.3706	0.7211	0.2381	0.0407
	0.2594	0.4051	0.3355	0.0650	0.4849	0.4500	0.7764	0.1930	0.0306
	0.2997	0.3371	0.3632	0.0350	0.4350	0.5300	0.8517	0.1279	0.0204
	0.2794	0.2807	0.4399	0.0290	0.3500	0.6210	0.9010	0.0888	0.0101
	0.2574	0.2381	0.5045	0.0200	0.3011	0.6790	0.9352	0.0537	0.0111
	0.3012	0.1665	0.5324	0.0100	0.2051	0.7849	0.9621	0.0246	0.0134
353.15	18.650	47.149	34.201	12.597	50.377	37.026	66.197	27.077	6.726
	16.563	41.919	41.518	7.639	46.268	46.093	74.647	21.620	3.733
	15.600	37.952	46.448	4.663	41.977	53.360	78.431	18.562	3.007
	17.271	28.658	54.071	1.469	33.044	65.487	82.944	15.127	1.929
	20.322	21.198	58.480	1.228	23.469	75.303	89.617	8.711	1.672
	20.904	12.712	66.384	1.092	15.492	83.416	93.158	5.326	1.516

Ethyl oleate (1)- + éthanol (2) + glycérol(3)									
323.15	23.895	52.256	23.849	16.171	56.170	27.659	61.097	31.992	6.911
	29.577	40.816	29.607	8.713	50.359	40.928	73.713	21.801	4.486
	31.981	35.881	32.138	5.489	46.320	48.191	77.313	19.210	3.477
	35.524	29.041	35.435	2.835	38.716	58.449	83.052	14.437	2.511
	41.474	17.048	41.478	0.576	25.640	73.784	89.422	8.406	2.172
	44.727	10.542	44.731	0.252	15.447	84.301	92.794	5.232	1.974
333.15	0.3040	0.3909	0.3051	0.0943	0.4736	0.4321	0.6809	0.2520	0.0671
	0.3370	0.3230	0.3400	0.0366	0.4278	0.5356	0.7679	0.1883	0.0438
	0.3808	0.2434	0.3759	0.0189	0.3415	0.6396	0.8361	0.1331	0.0309
	0.4074	0.1839	0.4087	0.0155	0.2684	0.7161	0.8752	0.0992	0.0257
	0.4304	0.1391	0.4305	0.0154	0.1987	0.7859	0.9001	0.0782	0.0217
	0.4678	0.0641	0.4682	0.0161	0.0870	0.8969	0.9368	0.0469	0.0163
343.15	0.3531	0.3096	0.3373	0.0665	0.4028	0.5407	0.7601	0.1900	0.0499
	0.3717	0.2605	0.3678	0.0314	0.3357	0.6329	0.8103	0.1522	0.0375
	0.4051	0.1922	0.4027	0.0176	0.2614	0.7210	0.8724	0.1044	0.0233
	0.4353	0.1353	0.4294	0.0188	0.1895	0.7916	0.9001	0.0792	0.0207
	0.5135	0.0621	0.4244	0.0171	0.0830	0.8999	0.9464	0.0374	0.0163
353.15	29.577	40.526	29.897	9.219	47.900	42.881	69.551	24.936	5.513
	34.124	31.384	34.492	3.762	42.254	53.984	79.830	17.532	2.638
	39.271	21.590	39.140	2.521	30.898	66.581	85.889	11.972	2.139
	41.531	17.990	40.479	1.886	24.325	73.789	88.400	9.630	1.970
	44.317	11.510	44.173	0.900	14.600	84.500	91.891	6.335	1.774
Ethyl palmitate (1)- + éthanol (2) + glycérol(3)									
323.15	24.958	49.842	25.200	12.350	55.910	31.740	57.058	32.496	10.446
	28.544	42.076	29.380	5.852	51.753	42.395	73.558	21.545	4.897
	34.244	31.200	34.556	2.323	41.218	56.459	80.684	16.306	3.010
	39.341	21.007	39.652	1.384	28.931	69.685	88.353	10.635	1.012
	43.000	13.733	43.267	0.592	21.123	78.285	92.431	7.261	0.308
	45.690	8.616	45.694	0.299	12.961	86.740	94.761	5.013	0.226
333.15	0.2725	0.4552	0.2723	0.1045	0.5095	0.3860	0.5690	0.3585	0.0725

	0.2923	0.3953	0.3124	0.0673	0.4763	0.4565	0.6299	0.3086	0.0615
	0.3352	0.3195	0.3453	0.0197	0.3896	0.5907	0.7586	0.2095	0.0319
	0.3853	0.2495	0.3652	0.0195	0.3095	0.6710	0.8206	0.1675	0.0119
	0.4452	0.1496	0.4052	0.0139	0.1952	0.7910	0.9086	0.0848	0.0066
	0.4573	0.0562	0.4865	0.0119	0.0775	0.9106	0.9604	0.0348	0.0048
343.15	0.2863	0.4194	0.2944	0.1014	0.4689	0.4297	0.5639	0.3503	0.0859
	0.3070	0.3574	0.3357	0.0558	0.4057	0.5385	0.6734	0.2773	0.0492
	0.3396	0.2820	0.3784	0.0252	0.3393	0.6355	0.7463	0.2144	0.0393
	0.3881	0.2064	0.4055	0.0129	0.2478	0.7393	0.8336	0.1399	0.0265
	0.4492	0.1249	0.4258	0.0125	0.1595	0.8281	0.9117	0.0803	0.0080
	0.4687	0.0518	0.4795	0.0101	0.0714	0.9185	0.9573	0.0353	0.0074
353.15	31.087	37.493	31.420	6.510	47.480	46.010	74.236	20.437	5.327
	34.325	32.040	33.635	4.707	42.686	52.607	77.302	18.281	4.417
	38.156	24.250	37.594	1.202	33.092	65.706	81.289	15.720	2.991
	40.452	18.784	40.764	0.794	24.802	74.404	85.124	12.753	2.123
	44.317	11.414	44.269	0.322	14.096	85.582	92.123	7.438	0.439
Ethyl laurate (1)- + éthanol (2) + glycérol(3)									
323,15	29.750	40.540	29.710	7.345	46.431	46.224	58.317	33.686	7.997
	34.696	30.646	34.658	2.625	38.388	58.987	72.829	23.709	3.462
	39.341	21.557	39.102	1.282	28.699	70.019	83.601	14.846	1.553
	43.603	12.752	43.645	0.876	15.434	83.690	91.651	7.824	0.525
333.15	0.3026	0.3964	0.3010	0.1091	0.4495	0.4414	0.5779	0.3251	0.0970
	0.3470	0.3065	0.3466	0.0313	0.3588	0.6100	0.7129	0.2397	0.0474
	0.3834	0.2356	0.3810	0.0128	0.2890	0.6982	0.7856	0.1887	0.0257
	0.4060	0.1875	0.4065	0.0089	0.2128	0.7782	0.8371	0.1486	0.0144
	0.4403	0.1187	0.4409	0.0053	0.1379	0.8569	0.9060	0.0864	0.0076
343.15	0.3328	0.3624	0.3048	0.0798	0.4205	0.4998	0.6410	0.2804	0.0786
	0.3543	0.2956	0.3501	0.0358	0.3604	0.6038	0.7536	0.2088	0.0376
	0.3993	0.2096	0.3912	0.0178	0.2882	0.6939	0.8322	0.1483	0.0195
	0.4223	0.1583	0.4195	0.0128	0.2070	0.7802	0.8760	0.1121	0.0120
	0.4589	0.1068	0.4343	0.0095	0.1435	0.8470	0.9150	0.0743	0.0107

	0.5179	0.0566	0.4254	0.0110	0.0630	0.9260	0.9521	0.0426	0.0052
353.15	32.014	36.841	31.145	10.984	42.193	46.823	58.393	31.852	9.755
	34.504	30.895	34.601	3.806	37.925	58.269	71.053	24.273	4.674
	38.131	23.819	38.050	1.278	29.904	68.818	77.561	19.873	2.566
	41.184	17.265	41.551	0.893	20.283	78.824	84.710	13.855	1.435
	44.780	10.027	45.193	0.525	11.786	87.689	91.601	7.640	0.759

Résumé

L'étude des équilibres de phases est très importante pour l'optimisation des procédés de séparation, qui à son tour indispensable dans la conception de ces derniers, où des recherches pratiques et théoriques ont été développées.

Dans notre travail, les paramètres d'interaction du modèle thermodynamique NRTL sont calculés en se basant sur le modèle hybride réseau de neurone et le modèle NRTL. Les performances numériques de ce modèle hybride ont été testées avec des données expérimentales d'équilibres de phase de systèmes ternaires suivant : Ethyllinoleate-éthanol-glycérol, Ethyloléate -éthanol-glycérol, Ethyl palmitate -éthanol-glycérol et Ethyllaurate -éthanol-glycérol. Les résultats ont été montrés que ce modèle thermodynamique hybride a des propriétés d'ajustement des données d'équilibre liquide-liquide. Ce modèle peut être utilisé pour améliorer l'estimation des équilibres liquide-liquide dans les simulations de processus industrielle.

Mots-Clés: Equilibre liquide-liquide, paramètres d'interactions, Réseau de neurone, modèle NRTL

Abstract

The study of phase's equilibrium is very important for the optimization of the processes of separation, which in his/her turn essential in the conception (design) of the processes, where practical and theoretical researches were developed.

In our work, the interaction parameters of the thermodynamic model NRTL are calculated based on the hybrid model of neural network and the NRTL model. The numerical performances of this hybrid model were tested with experimental data of phase equilibria of ternary systems following: Ethyl linoleate-éthanol-glycérol, Ethyl oleate -éthanol-glycérol, Ethyl palmitate -éthanol-glycérol et Ethyl laurate -éthanol-glycérol

The results were shown that this hybrid model has data-fitting properties of liquid-liquid equilibrium. This model can be used to improve the estimation of liquid-liquid equilibria in industrial process simulations.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium, interaction parameters, Neuron network, NRTL model