



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Larbi TEBESSI-Tébessa

Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière

Filière: Chimie

Option: Chimie organique

Thème

Amélioration des performances prédictive
du modèle de Belghit et al

Présenté par:

FARES Khaled

Devant le jury:

Chabi Kawther	M.A.A	Université de Tébessa	Président
Belghit Chafik	M.C.B	Université de Tébessa	Rapporteur
Hadjar Samah	M.A.A	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance: 25 /06 /2019

Remercîment

*Avant tout nous tenons nos remerciements à notre dieu de nos
avoir donné la force et le courage.*

*A la suite Nous tenons à remercier vivement Mr. CHAFIK BELGHIT notre
promoteur qui a fourni
des efforts énormes, par ses informations ses conseils et ses
encouragements.*

*Nous tenons également à remercier messieurs les membres de jury
pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre
soutenance,*

*A tous ce qui furent à un moment ou à toute instante
partie prenante de ce travail Nos vifs remerciements
Nos plus chaleureux remerciements pour tous ceux qui de près et
de loin ont contribué à la réalisation de cette mémoire.*

KHALED FARES

Dédicace

Je dédie ce modeste travail.

A ma chère mère et mon cher père.

A mes frères et mes sœurs.

A mes oncles et mes tantes.

A TOUTE La famille FARES.

A tous mes amis.

A mes collègues de l'université de TEBESSA

ملخص

ان دراسة خصائص البترول الخام والهيدروكربونات امر بالغ الاهمية من اجل تطوير انتاجه واستغلاله. يعتبر المخبر المصدر الاول لهذه المعطيات كما انه يمكن حساب هذه المعطيات عن طريق المعادلات الحسابية والارتباطات التجريبية بدرجة خطأ متفاوتة.

تم في هذه الدراسة تحسين نموذج بلغيث (والذي يعتمد على معادلات حسابية لتحليل ومعرفة خصائص النفط الخام والهيدروكربونات) وذلك بحساب معامل تصحيح (F) الذي يعمل على تقليل نسبة الخطأ المطلق المتوسط للانتالبي الحراري للتبخر.

اظهرت نتائج الدراسة انه يمكن تطوير وتحديث معاملات هذه الارتباطات بم يوافق خصائص النفط الخام والهيدروكربونات وعليه التقليل من نسبة الخطأ.

الكلمات الدالة الاجزاء البترولية - انتالبي الحراري للتبخر - خوارزميات جينية - معامل التصحيح - الخط المطلق المتوسط.

Résumé :

L'étude des caractéristiques du pétrole brut et des hydrocarbures est très importante pour le développement de la production et de l'exploitation. Le laboratoire est la première source de ces données et peut être calculé à l'aide de l'équation de calcul et des liens expérimentaux à des degrés divers.

Dans cette étude, le modèle de Belghit (basé sur des équations arithmétiques pour l'analyse et la connaissance des propriétés du pétrole, du minerai et des hydrocarbures) a été amélioré en calculant un coefficient de correction (F) qui réduit le taux d'erreur absolu de l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}).

Les résultats de l'étude ont montré que le contenu de ces liens peut être développé et mis à jour en fonction des caractéristiques du pétrole brut et des hydrocarbures, réduisant ainsi le pourcentage d'erreur.

Mots clés : - l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}). - Algorithmes génétiques – facteur de correction (F) - l'erreur absolue moyenne.

Abstract

The study of the characteristics of crude oil and hydrocarbons is very important for the development of production and exploitation. The laboratory is the first source of these data, and these data can be calculated by means of arithmetical equations and experimental links in varying degrees.

In this study, the Belghit model (which is based on arithmetic equations for the analysis and knowledge of the properties of oil, ore and hydrocarbons) was improved by calculating a correction coefficient (F) that reduces the absolute absolute error ratio of evaporation of evaporation.

The results of the study showed that the contents of these links can be developed and updated according to the characteristics of crude oil and hydrocarbons and thus reduce the percentage of error.

Key words Petroleum parts - Thermal inthalpy of evaporation - Genetic algorithms - Correlation coefficient - Absolute line.

Table des matières

Remercîment..... I

Dédicace..... II

List des tableaux..... VIII

List des figures..... IX

List des abréviations X

Introduction Generale 1

CHAPITRE I Généralité Sur Les Hydrocarbures Et Le Pétrole Brut.....2

 I.1. Introduction2

 I.2. Les hydrocarbures2

 1.2.1. Les paraffines2

 1.2.2. Les naphènes3

 1.2.3. Les oléfines (Alcènes)4

 1.2.4. Les aromatiques.....5

 I.3. Composés organiques hétéroatomiques7

 1.3.1. Composés soufrés.....7

 1.3.2. Composés oxygénés9

 1.3.3. Composés azotés.....9

 1.3.4. Composés organométalliques 10

 I.4. Composés chimiquement mal définis. 10

 I.4.1. Les asphaltènes..... 10

 I.4.2. Les résines..... 11

 I.5. Normes et spécifications des hydrocarbures et des produits pétroliers..... 11

 I.6. Conclusion..... 13

CHAPITRE II Perspectives sur l’amélioration des performances d’un modèle prédictif..... 14

 I.1. Introduction : 15

 II.2.Définition de la variable à expliquer : 15

 II-3-les types de relations : 15

 II-3-1-les types de relations entre deux caractères quantitatifs : 15

 II-3-2-Le diagramme de corrélation : 15

 II.3.2.1. intensité de la relation : 16

 II.3.2.2. forme de la relation : 16

 II-3-3- Le sens de la relation : 17

 II.4. Représentativité de l’échantillon d’étude : 17

 II.5. Rappel sur l’évaluation des modèles : 17

 II.6. La comparaison de modèles : 18

 II.7. Critères statistiques de la qualité de prédiction..... 18

 II.8.Le nombre de variables explicatives du modèle : 19

II.9.Sensibilité des performances au choix des données d'entrée :	20
II.10.La discrétisation des variables continues	20
II.11.La partition de modèles :	20
II.12.Conclusion :	21
CHAPITRE III LES ALGORITHMES GENETIQUES	22
III.1. Introduction :	23
III.2. Utilisation d'un algorithme génétique:	23
III.2.1.Terminologie :	23
III.2.2.Principe :	23
III.3. Fonctionnalités et méthode d'utilisation :	24
III.3.1. Fonctionnalités :	24
III.3.2. Méthode d'utilisation :	24
III.4. Applications des Algorithmes Génétiques en domaine chimique :	24
III.5. Description du programme :	25
III-6- Conclusion :	26
CHAPITRE IV Amélioration des performance de prédiction du modèle de belghit et al.....	27
IV- 1-Introduction	28
IV-2-Énoncé du problème	28
IV-3-Exploration des données	28
IV-4- Sources de données.....	28
IV-5-Présentation des caractéristiques de la base de données.....	29
IV- 6-Prétraitement de la base de données	41
IV-7- Matériel et méthode	41
IV-7-1-Démarche de l'optimisation par les algorithmes génétiques :	41
IV-7-2-2- Procédure d'application du programme du Belghit:	41
IV-7-2-3-Paramètres de configuration des AG :	42
IV-8-Résultats et discussion	42
IV-8-1- Bilan du amélioration du modèle de belghit:	42
IV-8-1 La comparaison de modèles :	43
IV-8-2 Bilan de valorisation du modèle :	44
IV-9- Conclusion :	55
Conclusion général :	56
bibliographie.....	57

List des tableaux

N°	Titre	page
I.1	Exemple de quelques paraffines	02
I.2	Exemple de quelques naphtènes	02
I.3	Exemple de quelques oléfines	04
I.4	Constantes physico-chimiques de quelques aromatiques	05
I.5	Propriétés physiques de quelques hydrocarbures	06
I.6	Structure de composés soufrés présents dans les produits pétroliers	07
IV-1	Type et nombre de composés purs utilisés pour optimiser les coefficients des corrélations proposées	28
IV-3	les propriétés (point d'ébullition , Densité , enthalpie (ΔH_{vap})) de chaque compose des hydrocarbures	29
IV.4	Caractéristiques des opérateurs des AG utilisés pour optimiser les coefficients du notre modèle	41
IV-4	le facteur de correction et l'erreur moyen absolu calculé du modelé	41
IV-5	Résultats de l'étude thermodynamique ($\Delta H^{vap}-\Delta H_{cal}$ - facteur de correction - l'erreur maximale (E)), de chaque compose a($\Delta H^{vap}<40$)	43
IV-6	Résultats de l'étude thermodynamique ($\Delta H_{vap}-\Delta H_{cal}$ - facteur de correction l'erreur maximale (E)), de chaque compose a($\Delta H_{vap}>40$)	51

List des figures

N°	Titre	page
II.1	Les différentes diagramme de corrélation	15
II.2	Les différentes forme de relation	15
II.3	les différents sens de la relation	16
III.1	Organigramme des différentes étapes du programme d'AG	24
IV-1	Gammes des données collectées en fonctions des données d'entrées pour : Enthalpie de vaporisation.	28
IV-2	Le graphique qui suit la relation entre la densité et l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}).	42
IV-3	comparaison graphique entre l'équation avec facteur de correction (F) Et sans facteur (F) de composés ($\Delta H_{\text{vap}} \leq 40$)	51
IV-4	comparaison graphique entre l'équation avec facteur de correction (F) Et sans facteur (F) de composés ($\Delta H_{\text{vap}} \geq 40$):	53

List des abbreviations

ΔH_{vap} : Enthalpie de vaporisation

$AAE\%$: Erreur Absolue moyenne

SG :Spécifique gravite

$RD\%$: Relative déviation

$ASTM$: American Society for Testing and Materials m

IP : Institute of Petroleum

ISO : International Standard Organization

$AFNOR$: Association Française de Normalisation

DIN : Deutshes Institut fur Normung

UOP : Universal Oil Product from USA

$IANOR$: Institut Algérien de Normalisation

$RMSE$: Rootman square error

R^2 :Square correlation coefficient

Introduction Générale :

Le pétrole brute et les hydrocarbures est une source d'énergie non renouvelable, qui est mondialement en demande croissante et qui est depuis une centaine d'années l'importante matière première des combustibles, et reste concurrentiel sur le marché énergétique. Il est aussi la matière première de l'industrie pétrochimique, dont sont originaires des milliers de produits, tels que lubrifiants, polymères et plastiques, textiles, engrais, et même médicaments. Dans ce contexte, le pétrole demeure la ressource la plus consommée au niveau mondial (34%) devant le charbon (30%), le gaz (24%) et l'électricité (12%) [BP Statistical Review].

Dans l'ensemble, une industrie internationale doit pouvoir parler le même langage entre les sociétés pétrolières de différents pays. La normalisation des méthodes de mesure de la performance des produits pétroliers s'est avérée indispensable pour assurer la répétabilité des mesures dans le même laboratoire et la reproductibilité entre différents laboratoires du monde. Les hydrocarbures font donc l'objet de nombreuses études visant à optimiser leur conversion en produits de valeur et à limiter leur impact sur l'environnement. L'optimisation de ces processus nécessite la caractérisation des hydrocarbures. Cependant, l'analyse de référence actuelle pour la caractérisation prend du temps et coûte cher. Par conséquent, la quantité d'analyse disponible pour la surveillance du processus est limitée par le coût et le temps.

Dans ce travail, nous étudierons le modèle belghit , un modèle qui inclut des méthodes pour mesurer les propriétés des produits pétroliers par l'amélioration des performances prédictive de cette modèle. Ceci est fait par le calcul du facteur de correction (F) pour diminuer l'erreur relative absolue (AAE%) de modèle de belghit .

Donc, les principaux buts de ce travail sont résumés comme suit:

- 1- Une étude expérimentale du pétrole brut et les hydrocarbures, avec un accent au détriment du facteur de correction de l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}).
- 2- Une étude statistique de corrélation d'amélioration des performances prédictive du modèle de belghit .

Pour atteindre ces objectifs , le présent mémoire est organisé, en quatre chapitres :

- La premier chapitre : Généralité et les propriétés des pétrole brut et les hydrocarbures .
- La deuxième chapitre : Perspectives sur l'amélioration des performances d'un modèle prédictif.
- La troisième chapitre : les algorithmes génétique (AG) et la méthode d'utilisation.
- La quatrième chapitre : est réservé pour utilisation du modèle de belghit , les résultats et discussion.

I.1. Introduction	2
I.2. Les hydrocarbures	2
1.2.1. Les paraffines	2
1.2.2. Les naphènes	3
1.2.3. Les oléfines (Alcènes).....	4
1.2.4. Les aromatiques.	5
I.3. Composés organiques hétéroatomiques	7
1.3.1. Composés soufrés	7
1.3.2. Composés oxygénés	9
1.3.4. Composés azotés.....	9
1.3.5. Composés organométalliques	10
I.4. Composés chimiquement mal définis.....	10
I.4.1. Les asphaltènes	10
I.4.2. Les résines	11
I.5. Normes et spécifications des hydrocarbures et des produits pétroliers.	11
I.6. Conclusion	13




I.1. Introduction

Ce chapitre est une initiation à la terminologie convenable au domaine des hydrocarbures. Les hydrocarbures sont devenus, à partir des années 50, la première source d'énergie dans le monde. Son forte densité énergétique en fait la matière première des carburants qui alimentent les transports (voitures, camions, avions, etc.). Ce sont aussi des matières premières irremplaçables utilisées par l'industrie de la pétrochimie pour un nombre considérable de produits de la vie quotidienne : matières plastiques, peintures, colorants, cosmétiques, etc.

I.2. Les hydrocarbures

Les hydrocarbures constituent les éléments essentiels des pétroles ; leurs molécules ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène ; elles se divisent en plusieurs familles chimiques selon leur structure. Toutes ces structures sont basées sur la tétravalence du carbone.

Les enchaînements moléculaires carbone-carbone peuvent être :

- Soit réunis par une simple liaison (suffixe  ANE).
- Soit par des liaisons multiples, entraînant des insaturations.
- ❖ Double (suffixe ÈNE) 
- ❖ triples (suffixe  YNE)

Une même molécule peut comporter plusieurs liaisons multiples (pour deux doubles liaisons, suffixe DIÈNE) ; ces liaisons multiples sont dites conjuguées dans le cas où deux d'entre elles sont séparées par une simple liaison.

Dans le domaine pétrolier, les hydrocarbures sont fréquemment classés en quatre familles chimiques selon leur structure moléculaire : paraffines ; naphtènes ; oléfines ; aromatiques [Wauquier, 1994].






1.2.1. Les paraffines

Le terme paraffine désigne les molécules qui sont classiquement nommées hydrocarbures aliphatiques saturés ou alcanes. Ils sont constitués d'un enchaînement d'atomes de carbone portant chacun de 0 à 3 atomes d'hydrogène (sauf pour le plus simple d'entre eux, le méthane : CH₄). Chaque carbone est lié à quatre autres atomes (soit carbone, soit hydrogène) leur formule générale est : C_nH_{2n+2}. La chaîne des paraffines peut être soit linéaire, soit ramifiée. Dans le premier cas, la molécule est appelée paraffine normale ou n-paraffine, tandis que pour le deuxième cas on parle de paraffines ramifiées ou isoparaffines.

Dans une série homologue, par exemple celle des alcanes linéaires, les constantes physiques, telles que les points d'ébullition et de fusion augmentent régulièrement avec la masse moléculaire.

Dans les conditions ordinaires le méthane est un gaz ($T_{eb} = -164^{\circ}\text{C}$), ainsi que l'éthane, le propane et le butane ($T_{eb} = -0,5^{\circ}\text{C}$) ; à partir du pentane ($T_{eb} = 35^{\circ}\text{C}$), les alcanes linéaires sont des liquides de point d'ébullition élevés et, à partir de $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ ($T_f = 22^{\circ}\text{C}$), ce sont des solides dont le point de fusion ne dépasse, cependant pas 100°C ($\text{C}_{60}\text{H}_{122}$, $T_f = 99^{\circ}\text{C}$). Du point de vue chimique, les paraffines sont inertes, elles donnent lieu à des réactions de substitution radicalaire. [Normand, 1985]. Le Tableau I.1 donne quelques exemples de paraffines avec leurs formules chimiques, structure et constantes physiques et chimiques qui peuvent être rencontrées dans un pétrole brut.

Tableau I.1: Exemple de quelques paraffines [Whitson, 1983].

Constituants	Formule globale	Formule développée	MM	$T_{eb}(^{\circ}\text{C})$	Densité
Méthane	CH_4		16.0	- 161.5	0.260
Propane	C_3H_8		44.1	- 42.10	0.508
n-Butane	C_4H_{10}		58.1	- 00.50	0.585
Isobutane	C_4H_{10}		58.1	- 11.70	0.563
n-Pentane	C_5H_{12}		72.1	36.10	0.631

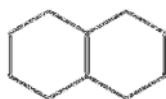
1.2.2. Les naphènes

Les naphènes, traditionnellement dénommées cyclo alcanes, sont des hydrocarbures saturés comprenant au moins une structure cyclique. Ils ont des températures d'ébullition et des masses volumiques supérieures à celle des alcanes à même nombre d'atomes de carbone.

Dans les pétroles bruts, les cycles les plus fréquemment rencontrés sont ceux à cinq ou six atomes de carbone. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique (dite alkyle) droite ou ramifiée. Toutes les molécules naphéniques sont dérivées de ces deux structures par :


- Addition de chaînes paraffiniques latérales (ex : éthylcyclopentane).
- Fusion de plusieurs cycliques saturés (ex : décaline).

La formule générale des naphènes comprenant un seul cycle est C_nH_{2n} . On trouve également des naphènes constitués de 2,3,4... cycles accolés comme la décaline :



Est constituée de 2 cycles accolés (la formule générale est alors C_nH_{2n-2}). Dans les cyclanes à 4 et 5 cycles, on trouve les hydrocarbures ayant conservé, en partie, la structure de la matière vivante à l'origine de la formation du pétrole (stéranes, hopanes) : ce sont les marqueurs biochimiques. Le Tableau I.2 montre quelques exemples de molécules naphténiques avec formule chimique, structure et Constantes physico-chimiques rencontrées dans le pétrole brut.

Tableau I.2 : Exemple de quelques naphténes [Whitson et Curtis, 1983].

Constituants	Formule globale	Formule développée	MM	T _{éb} (°C)	Densité
Cyclopentane	C ₅ H ₁₀		70.1	49.3	0.750
Méthylcyclopentane	C ₆ H ₁₂		84.2	71.8	0.753
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂		84.2	80.7	0.783
Méthylcyclohexane	C ₇ H ₁₄		98.2	100.9	0.774

1.2.3. Les oléfines (Alcènes)




Les oléfines, traditionnellement dénommées alcènes, sont des hydrocarbures aliphatiques insaturées possédant une double liaison carbone-carbone. Leur formule générale est $C_nH_{2(n-d+1)}$ où d représente le nombre de double liaisons dans la molécule. On les appelle également hydrocarbures éthyléniques du nom du premier terme qui est l'éthylène, $H_2C=CH_2$.

Comme les paraffines, les oléfines peuvent être structurées soit en chaîne linéaire, dénommées oléfines normales, soit en chaîne ramifiée, dénommées iso oléfines. Les oléfines ne se rencontrent pas ou très peu à l'état naturel dans les pétroles bruts de par l'importante réactivité des doubles liaisons. Par contre, lorsque le pétrole est soumis aux procédés de raffinage, surtout les procédés en absence d'hydrogène, ces molécules peuvent se former.

Les oléfines ne possédant pas plus de quatre carbones, sont gazeux dans les conditions ordinaires. Les suivants sont liquides et leurs points d'ébullition augmentent avec la masse moléculaire. Les plus lourds sont solides.

Les oléfines sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les autres hydrocarbures. Du point de vue chimique, les oléfines sont réactives. Ils donnent lieu à des réactions d'addition. Le Tableau I.3 donne quelques exemples de molécules oléfiniques rencontrées dans les coupes pétrolières.

Tableau I.3 : Exemple de quelques oléfines [Whitson et Curtis, 1983].

Constituants	Formule globale	Formule développée	MM	T _{éb} (°C)	densité
Propylène	C ₃ H ₆		42,1	- 47,7	0,523
Bntène-1	C ₄ H ₈		56,1	- 6,3	0,601
Trans-butène2	C ₄ H ₈		56,1	0,8	0,610

❖ **Alcynes**

Les hydrocarbures acycliques qui comportent une triple liaison carbone-carbone, de formule générale C_nH_{2n-2}, sont les alcynes. On les appelle également hydrocarbures acétyléniques, du nom du premier terme qui est, l'acétylène HC≡CH. On distingue, en raison de leurs caractères chimiques partiellement différents, deux types d'alcynes:

- Alcynes monosubstitués R-C ≡ C-H.
- Alcynes disubstitués R-C ≡ C-R' (R et R' identiques ou différents)

L'acétylène (Teb = -83°C sous 1atm), le propyne et le but-1-yne sont gazeux à la température ordinaire. Les autres termes sont liquides puis solides, à mesure que la masse moléculaire augmente. Ils sont chimiquement très réactifs.

1.2.4. Les aromatiques.

Les aromatiques sont des hydrocarbures cycliques polyinsaturés qui contiennent au moins une structure benzénique. Cette structure cyclique est composée de six atomes de carbone reliés entre eux par six liaisons intermédiaires entre la simple et la double liaison issues de 3 doubles liaisons conjuguées. Cette conjugaison dans un cycle à 6 atomes le rend extrêmement stable. Les autres structures aromatiques peuvent donc se dériver à partir de la structure benzénique par :

- Addition de chaînes paraffiniques latérales (exemple : éthylbenzène).
- Jonction entre deux cycles benzéniques (exemple : biphényle)
- Fusion de cycles benzéniques (exemple : naphtalène).
- Fusion de cycles saturés (exemple : tétraline).

La formule chimique générale des aromatiques dépend fortement de leur dérivation par rapport à la structure benzénique de base. Pour les alkyles benzènes, la formule chimique générale est C_nH_{2n-6}, Les autres mono aromatiques contenant des cycles naphténiques ont comme formule brute C_nH_{2(n-c)-6}, où c représente le nombre de cycles naphténiques dans la molécule. Pour les diaromatiques de type biphényle alkylé qui ont comme formule brute C_nH_{2n-14}, tandis que la formule chimique générale est C_nH_{2n-12} pour les diaromatiques alkylés avec deux cycles benzéniques fusionnés. Le Tableau I.5 montre quelques exemples de molécules naphténiques rencontrées dans des coupes pétrolières.

Selon leurs masses moléculaires, les aromatiques sont des liquides ou des solides à la température ordinaire (benzène $T_f = 5.5^\circ\text{C}$; $T_{eb} = 80^\circ\text{C}$), ils sont insolubles dans l'eau [Arnaud, 1966].



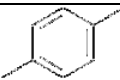
Les termes liquides (benzène et le toluène surtout) sont de bons solvants pour de nombreuses substances organiques (corps gras, caoutchouc). Ils ont souvent une odeur très marquée.

Les teneurs des hydrocarbures aromatiques varient considérablement suivant les pétroles, la moyenne étant de 10 à 20% (massique). Leur séparation des autres familles est souvent difficile du fait que leurs points d'ébullition sont très voisins. Ils ont une forte réactivité chimique, donnent des réactions de substitution électrophile ou d'addition catalytique [Lefebvre, 1978].

En effet, les premiers termes (benzène, toluène, xylène) sont des matières premières fondamentales de la pétrochimie [Normand, 1985].

Tableau I.4: Constantes physico-chimiques de quelques aromatiques [Wauquier, 1994]

e.

Constituants	Formule globale	Formule semi développée	MM	T_{eb} ($^\circ\text{C}$)	Densité
Benzène	C_6H_6		78.1	80.1	0.884
Toluène	C_7H_8		92.1	110.6	0.871
Ethylbenzène	C_8H_{10}		106.2	136.2	0.871
O-xylène	C_8H_{10}		106.2	144.4	0.884
M-xylène	C_8H_{10}		106.2	139.1	0.868
p-xylène	C_8H_{10}		106.2	138.4	0.865


Autres hydrocarbures

Enfin, absents ou à l'état de traces dans les pétroles bruts, on rencontre dans les effluents de procédés de conversion, d'autres produits tels que dioléfines, hydrocarbures acétyléniques, etc.

En plus des paraffines, naphènes, oléfines et aromatiques, il est possible de trouver dans les mélanges pétroliers d'autres hydrocarbures insaturés, en particulier des cyclooléfines et des alcynes. Les cyclooléfines possèdent une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone sous forme cyclique, tandis que les alcynes sont des hydrocarbures aliphatiques contenant des triples liaisons carbone-

carbone. Comme les oléfines, ces composés sont très réactifs. C'est pourquoi ils ne sont pas détectés dans les pétroles bruts et leurs teneurs dans les coupes pétrolières sont très faibles. Le tableau I.5 les propriétés physiques de quelques hydrocarbures insaturés ainsi que leur formule chimique et structure. Il montre quelques exemples de ces molécules rencontrées dans les coupes pétrolières.

Tableau I.5 : Propriétés physiques de quelques hydrocarbures [Wauquier, 1994].

	Formule globale	Formule développée	MM	T _{éb} (°C)	Densité
Éthylène	C ₂ H ₄	C=C	28.0	-103.7	
Propylène	C ₃ H ₆	C-C=C	42.1	-47.7	0.523
Butane-1	C ₄ H ₈	C=C-C-C	56.1	-6.3	0.601
Butadiène-1,3	C ₄ H ₆	C=C-C=C	54.1	-4.4	0.627
Cyclopentadiène	C ₅ H ₆		66.0	40.0	0.8

I.3. Composés organiques hétéroatomiques

Les composés hétéroatomiques sont ceux qui, en dehors des atomes de carbone et d'hydrogène, sont constitués par des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote et l'oxygène. Ces hétéroatomes se trouvent sous forme de fonctions chimiques telles que les sulfures, amines, alcools, acides carboxyles. Les métaux, comme le nickel et le vanadium, sont un autre type d'hétéroatome qui peut être présent dans les coupes pétrolières. Les composés hétéroatomiques sont généralement considérés en raffinage comme des impuretés à éliminer. En plus de la présence, à faibles quantités, de produits gênants par leurs propriétés chimiques ou par leurs odeurs [Arnaud, 1966].

1.3.1. Composés soufrés

Le soufre est l'hétéroélément le plus répandu dans les pétroles bruts. Sa concentration peut aller de 0,1 à 8% en poids ; cette teneur est d'ailleurs corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité (léger ou lourd). Les composés soufrés présents dans les produits pétroliers appartiennent à différentes familles chimiques.

Le soufre peut être présent sous forme inorganique : S élémentaire, Hydrogène sulfuré «H₂S», Oxysulfure de carbone COS ou intégré dans des molécules organiques. Dans les molécules organiques, le soufre peut être présent sous forme de trois structures différentes : thiols, sulfures et thiophènes.

- ❖ **Les sulfures**, sont également des molécules possédant des chaînes hydrocarbonées avec un ou plusieurs atomes de soufre à l'intérieur de la chaîne. Dans cette structure, on distingue les sulfures, disulfures et polysulfures selon le nombre d'atomes de soufre reliés en série où il s'intercale dans une chaîne saturée telle que :







ou comme sulfures cycliques ayant 4 ou 5 atomes de carbone dans le cycle.

Les disulfures de formule générale R-S-S-R' sont surtout présents dans les fractions légères.

- ❖ **Les thiols**, aussi appelé mercaptans, sont des molécules dont une chaîne hydrocarbonée possède un groupe -SH, «C_nH_{2n+1}SH » comme atome terminal de la chaîne alkyle ou d'une paraffine (ex : propanethiol). Ces composés sont principalement détectés dans les coupes pétrolières les plus légères (les fractions à bas point d'ébullition), dans lesquels l'hydrogène lié au soufre a un caractère acide. Les thiols et leurs dérivés sont surtout présents au-delà d'un point soufré. Le soufre est alors inséré dans les cycles aromatiques. La connaissance de ces produits est importante car ils sont nocifs à divers titres : odeur désagréable, production de SO₂ par combustion, empoisonnement des catalyseurs. Nombre de procédés de raffinage ont pour but l'élimination des molécules soufrées.
- ❖ **Les thiophènes** sont des composés dérivés de la molécule de thiophène. Le thiophène est une molécule cyclique à cinq atomes avec un atome de soufre, quatre atomes de carbone et deux doubles liaisons. Elle possède des propriétés proches de celles des hydrocarbures aromatiques grâce à la présence de l'atome de soufre. En effet, la conjugaison des électrons des deux doubles liaisons et le doublet de l'atome de soufre permet de créer une orbitale moléculaire très stable, comme pour les aromatiques. C'est pourquoi les sulfures thiophéniques sont plus difficiles à éliminer. De par leur point d'ébullition, ces molécules se trouvent généralement dans les coupes moyennes et lourdes.

Quelques exemples de composés soufrés rencontrés dans les pétroles bruts et dans les coupes pétrolières sont illustrés dans le Tableau I.6.

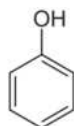
Tableau I.6. : Structure de composés soufrés présents dans les produits pétroliers

Familles	Thiols	Sulfures	Disulfures	Thiophènes
exemples				

1.3.2. Composés oxygénés

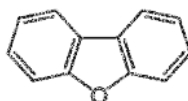
Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre. Bien que peu abondant, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable ; en particulier il est responsable de l'acidité des pétroles. On trouve l'oxygène dans :

- Les phénols formés par la substitution d'un hydroxyle (OH) à un hydrogène d'un cycle aromatique :



- Les furanes et benzofuranes dans lesquels un cycle oxygéné est condensé à un ou plusieurs cycles aromatiques,

Exemples : dibenzofurane



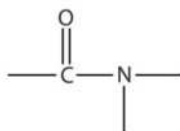
- Les acides carboxyliques : R-COOH
R est un radical alkyl, un cycle aromatique ou un cycle saturé. Dans ce cas, il s'agit des acides naphthéniques, dans lesquels le groupe carboxyle est lié soit à un cyclopentane ou un cyclohexane, les acides naphthénique, abondants dans certains pétroles bruts, sont responsables des problèmes de corrosion.
- Les esters : R-COO-R' (R et R' radicaux alkyls ou aromatiques).

1.3.3. Composés azotés

Dans les pétroles bruts, l'azote se retrouve préférentiellement dans les fractions de point d'ébullition supérieur à 250°C et est particulièrement concentré dans les résines et les asphaltènes.

On trouve l'azote sous forme :

- D'amides soit saturées, soit aromatiques :

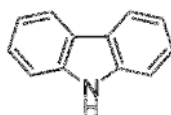


- D'amines :



- De carbazoles, où un cycle azoté est condensé à un ou plusieurs cycles aromatiques (ces composés sont neutres).

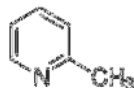
Par exemple, le dibenzopyrrole :



- De pyridines (azote basique) :

L'azote est incorporé dans un cycle hexagonal à trois doubles liaisons ; les produits de cette famille sont ceux qui peuvent donner un caractère basique aux produits pétroliers et être ainsi un poison des catalyseurs acides.

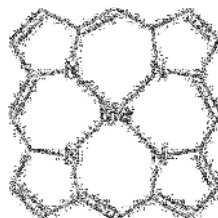
Exemple :



2 méthyl pyridine

1.3.4. Composés organométalliques

Dans les fractions les plus lourdes telles que les résines et les asphaltènes se trouvent des atomes métalliques comme le Nickel et le vanadium. Ils appartiennent, en partie à des molécules de la famille des porphyrines où le motif de base est constitué par un ensemble de quatre cycles pyrroliques, le métal étant au centre de cet ensemble sous la forme Ni^{++} ou VO^+ . Bien qu'ils soient présents à très faibles teneurs, ils sont également des poisons pour les catalyseurs utilisés pour la conversion des coupes lourdes.



I.4. Composés chimiquement mal définis.

Ces composés sont présents dans les fractions les plus lourdes du pétrole et se forment par oxydation des grosses molécules poly aromatiques concentrées en hétéroéléments [J. P. wauquier, 1994].

I.4.1. Les asphaltènes

Lorsque l'on parle des coupes pétrolières lourdes, il est nécessaire de faire référence aux composés asphalténiques. Contrairement aux composés décrits ci-dessus, les asphaltènes ne sont pas définis en termes de caractéristiques structurales, mais par des conditions purement opératoires. Ces composés sont donc définis comme la fraction du pétrole qui est insoluble dans un solvant paraffinique, mais soluble dans le toluène [Speight, 2014]. Ce sont des particules de type colloïdal, de couleur noirâtre et de masse moléculaire pouvant varier de 500 à 1000 [Groenzin et Mullins,

2000]. Ils sont présents dans les pétroles bruts sous forme de suspensions. Au laboratoire, ils sont précipités à l'heptane normal, la partie soluble étant constituée par les maltènes. Ils sont à l'origine de nombreux problèmes de bouchage au niveau de la formation et des tubings de production, limitant ainsi la production.

I.4.2. Les résines

Ces produits sont obtenus par chromatographie en phase liquide en éluant avec des solvants très polaires la partie du brut soluble dans le n-heptane. Les résines sont généralement des molécules à caractère aromatique très marqué, leur masse moléculaire peut varier entre 500 et 1000.

I.5. Normes et spécifications des hydrocarbures et des produits pétroliers.

Les normes et les spécifications sont en constante évolution et doivent, par suite, être sans cesse remises à jour. Ceci résulte de :

- L'évolution des besoins des utilisateurs, qui se manifeste par l'apparition de nouveaux types de produits, de nouveaux procédés d'obtention de ces produits et de nouvelles utilisations de ces derniers, nécessitant des qualités différentes,
- L'évolution des techniques, en particulier en ce qui concerne :
 - Les nouvelles méthodes analytiques
 - Les nouveaux moyens informatiques
 - Les méthodes de calcul
- L'évolution des réglementations. A l'heure actuelle, l'évolution des réglementations concerne essentiellement la fiscalité, la préservation de l'environnement, et la lutte contre la toxicité.

L'industrie du pétrole étant dans son ensemble une industrie à caractère international, il est devenu nécessaire de pouvoir parler un même langage entre pétroliers de différents pays. La standardisation des méthodes de mesure des propriétés des produits pétroliers s'est révélée indispensable pour obtenir la répétabilité des mesures dans un même laboratoire et la reproductibilité entre différents laboratoires à travers le monde. Ces tests standards ou méthodes normalisées sont établis par des organismes internationaux et constituent l'ensemble des prescriptions techniques auxquelles doit se référer impérativement l'opérateur pour contrôler la qualité des produits dont on veut unifier l'emploi ou assurer l'interchangeabilité. Ces méthodes sont élaborées par des bureaux de normalisation professionnels, après soumission à enquête publique et homologation par le commissariat général à la normalisation.

Parmi ces organismes, nous citons:

ASTM : American Society for Testing and Materials m

IP : Institute of Petroleum

ISO : International Standard Organization

AFNOR : Association Française de Normalisation

DIN : Deutsches Institut für Normung

UOP : Universal Oil Product from USA

IANOR : Institut Algérien de Normalisation

Il existe deux types de normes sur les produits pétroliers :

1. Les normes de classification et de caractérisation, semblables aux spécifications mais leur respect n'est pas imposé par la loi .
2. Les normes de tests et de méthodes d'essais.

Les produits pétroliers doivent répondre à des spécifications ou caractéristiques de qualité, définies par les autorités locales d'un pays. Ces spécifications ne sont pas nécessairement équivalentes dans tous les pays, elles varient en fonction des conditions locales et sont généralement liées à l'usage. Il existe plusieurs types de spécifications des produits pétroliers. Elles peuvent être administratives ou douanières. Les premières régissent les caractéristiques que doivent respecter les produits sur l'ensemble d'un territoire, les secondes prévoient quant à elles les caractéristiques des produits ayant une incidence fiscale.

En raison de l'évolution des besoins des utilisateurs, de l'évolution des techniques et des réglementations, les normes et les spécifications sont en constante évolution et sont, par conséquent, sans cesse remises à jour [Wuithier, 1965].

I.6. Conclusion

Les hydrocarbures font donc l'objet de nombreux travaux visant à optimiser leur conversion en produits valorisables et à limiter leur impact sur l'environnement. L'optimisation de ces procédés nécessite la caractérisation des hydrocarbures. Les analyses de référence actuellement utilisées pour leur caractérisation sont cependant chronophages et coûteuses. Le nombre d'analyses disponibles pour le suivi des procédés est par conséquent restreint par les coûts et les délais. Une Prédiction est donc nécessaire pour fournir une vue sur les caractéristiques et pour faire face à la demande analytique croissante soutenue par les recherches menées sur les procédés de valorisation. Dans le chapitre suivant, un bilan sera réalisé sur les différentes méthodes et corrélation pour prédire les propriétés des hydrocarbures.

I.1. Introduction :	15
II.2.Définition de la variable à expliquer :	15
II-3-les types de relations :	15
II-3-1-les types de relations entre deux caractères quantitatifs :	15
II-3-2-Le diagramme de corrélation :	15
II.3.2.1. intensité de la relation :	16
II.3.2.2. forme de la relation :	16
II-3-3- Le sens de la relation :	17
II.4. Représentativité de l'échantillon d'étude :	17
II.5. Rappel sur l'évaluation des modèles :	17
II.6. La comparaison de modèles :	18
II.7. Critères statistiques de la qualité de prédiction.....	18
II.8.Le nombre de variables explicatives du modèle :	19
II.9.Sensibilité des performances au choix des données d'entrée :	20
II.10.La discrétisation des variables continues.....	20
II.11.La partition de modèles :	20
II.12.Conclusion :	21

I.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous montrons que les performances d'un modèle prédictif dépendent généralement sur la qualité des données et du soin apporté à leur préparation et à leur sélection, que de la technique de modélisation elle-même. Entre deux techniques, l'écart de performance est souvent négligeable en regard des incertitudes résultant de la définition de la variable à expliquer et de la représentativité de l'échantillon d'étude. Toutefois, l'échantillonnage et l'agrégation de modèles peuvent permettre de réduire drastiquement la variance et parfois même le biais de certains modèles. De bons résultats peuvent aussi être obtenus simplement par la partition de modèles, c'est-à-dire en partitionnant en classes l'échantillon initial et en construisant un modèle sur chaque classe.

II.2. Définition de la variable à expliquer :

La définition de la variable à expliquer s'impose naturellement dans notre problème celui de la prédiction de l'enthalpie de vaporisation: Fréquemment, la définition de la variable à expliquer par le modèle, la variable « cible », n'est pas complètement naturelle et imposée par le contexte. Plusieurs définitions analogues pourraient être aussi valables, et pourtant il faut en choisir une, et ce choix aura une grande influence sur le modèle obtenu, plus que la méthode de modélisation. (Riazi, 2005)

II-3-les types de relations :

II-3-1-les types de relations entre deux caractères quantitatifs :

En amont de toute mesure de corrélation à l'aide de coefficients appropriés, il est nécessaire de définir la forme d'une éventuelle relation entre deux caractères à l'aide d'une représentation graphique appropriée. En effet, selon la forme de la relation observée, on ne fera pas les mêmes hypothèses et on n'utilisera pas les mêmes outils de mesure (Schneider, 1998).

II-3-2-Le diagramme de corrélation :

Pour savoir s'il existe une relation entre deux caractères, on établit un diagramme de corrélation, c'est à dire un diagramme croisant les modalités de X et de Y . Chaque élément i est représenté par le point de coordonnées (X_i, Y_i) . L'ensemble des points forme un nuage de points dont la forme permet de caractériser la relation à l'aide de trois critères : - intensité de la relation - forme de la relation - sens de la relation (Daubert, 1997)

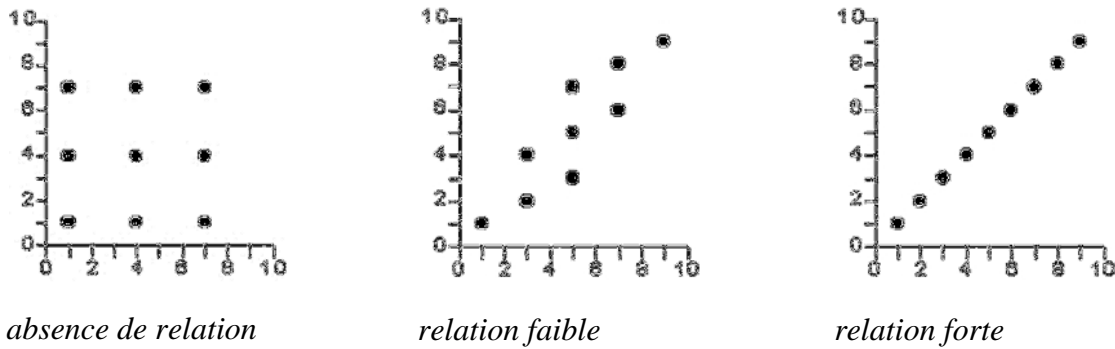


Figure (II.1) : les différents diagrammes de corrélation

II.3.2.1. intensité de la relation :

Une relation est linéaire si l'on peut trouver une relation entre X et Y de la forme $Y=aX+b$, c'est à dire si le nuage de point peut s'ajuster correctement à une droite (Riazi, 2005).

II.3.2.2. forme de la relation :

si la relation entre X et Y n'est pas de la forme $Y=aX+b$, mais de type différent (parabole, hyperbole, sinusoïde, etc). Le nuage de point présente alors une forme complexe avec des courbures. Une relation non-linéaire est monotone si elle est strictement croissante ou strictement décroissante, c'est-à-dire si elle ne comporte pas de minima ou de maxima. Toutes les relations linéaires sont monotones (Whitson, 1983):

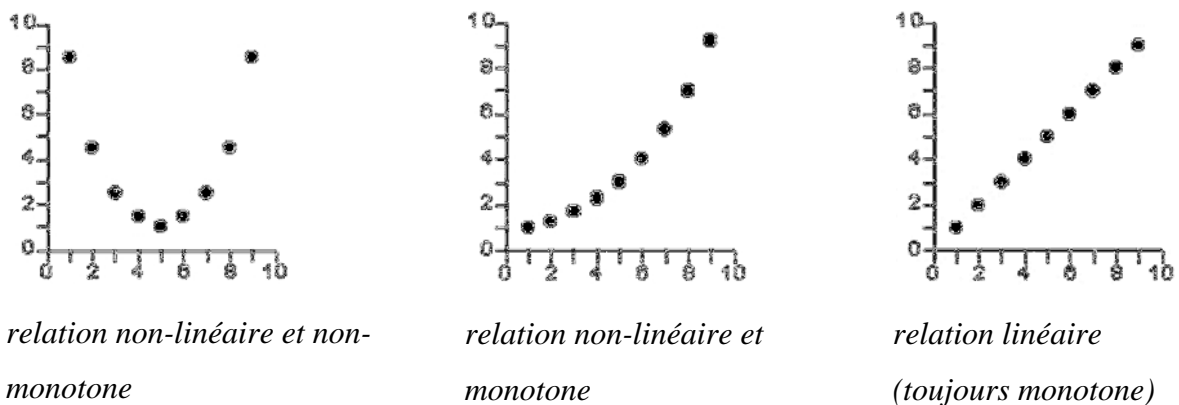


Figure (II.2) : les différentes formes de relation

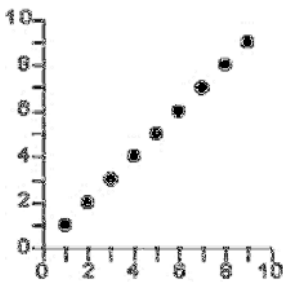
II-3-3- Le sens de la relation :

Une relation monotone (linéaire ou non) est positive si les deux caractères varient dans le même sens, c'est à dire si l'on observe en général que :

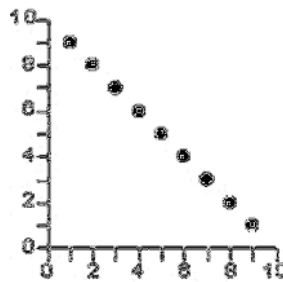
$$X_i > X_j \Rightarrow Y_i > Y_j$$

- Une relation monotone est négative si les deux caractères varient en sens inverse, c'est à dire si l'on observe en général que (Whitson, 1983):

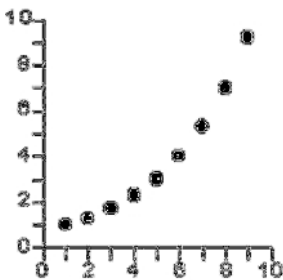
$$X_i > X_j \Rightarrow Y_i < Y_j$$



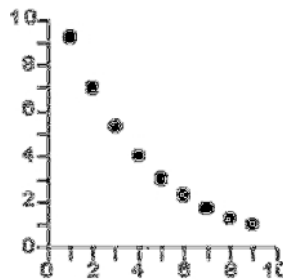
relation linéaire positive



relation linéaire négative



relation non-linéaire positive



relation non-linéaire négative

Figure (II.3) : les différents sens de la relation

II.4. Représentativité de l'échantillon d'étude :

Constitution de l'échantillon d'étude

Une hypothèse fondamentale dans l'élaboration d'un modèle prédictif est que l'échantillon d'étude disponible est représentatif de la propriété à laquelle sera appliqué le modèle, c'est-à-dire que toute propriété liée à l'enthalpie a une probabilité non nulle d'appartenir à l'échantillon. Si cet échantillon n'est pas représentatif, le modèle élaboré ne se généralisera pas bien à la l'enthalpie de vaporisation de tous les hydrocarbures et les futures prédictions manqueront de fiabilité. (Riazi, 2005).

II.5. Rappel sur l'évaluation des modèles :

Avant d'aborder, dans les prochaines sections, la question de la sensibilité des performances des modèles prédictifs, nous commençons par indiquer comment seront mesurées ces performances.

Face à la multiplicité des méthodes de modélisation, qui chacune possède ses propres indicateurs statistiques de qualité, le statisticien a recherché des critères universels de performance d'un modèle. Le critère le plus courant, est l'erreur relatif moyen : on compare le résultat de du modèle prédictif à la valeur expérimentale et on obtient le moyen de ces erreurs(Riazi, 2005)..

II.6. La comparaison de modèles :

Le pouvoir prédictif est généralement évalué par des critères statistiques tels que la RMSE. Dans de nombreuses études, lors de l'optimisation d'une propriété, les comparaisons de modèles ne sont basées que sur les valeurs de RMSE et AAE%. Le modèle le plus performant est alors choisi en termes de RMSE et AAE% les plus faibles. Cependant, lors de prédiction des propriétés des hydrocarbures et des fractions pétrolières, les valeurs de RMSE obtenues par différentes approches peuvent être relativement proches. Ainsi, il est souvent difficile de déterminer, sur la base de ces valeurs de RMSE, si le pouvoir prédictif des modèles est significativement différent. Afin de procéder à une comparaison rigoureuse des performances des modèles de prédiction, un test statistique peut être réalisé. De nombreuses méthodes peuvent être mises en œuvre pour la comparaison statistique de modèles tels que l'écart relatif absolu moyen (AAE%), le coefficient de corrélation carré (R^2) (Riazi, 2005)..

II.7. Critères statistiques de la qualité de prédiction

Les critères statistiques qui sont calculés pour évaluer les performances de nos corrélations sont rappelées. La définition mathématique de l'écart relatif « relative déviation » (% RD), l'écart absolu moyen « average absolute error » (% AAE), la racine carrée de la moyenne des erreurs quadratiques « root mean square error» (RMSE), l'erreur d'écart-type « standard déviation error » (Std) et le coefficient de corrélation carré où le coefficient de détermination est un indicateur qui permet de juger la qualité d'une régression. Il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées, sa valeur est comprise entre entre 0 et 1. » « squared correlation coefficient » (R^2), Le biais « average error » (AR), sont présentés comme suit:

$$RD\% = 100 \times \frac{\theta_{cal} - \theta_{exp}}{\theta_{exp}} \quad (II.1)$$

$$AAE\% = \frac{100}{N} \sum_i^N \frac{|\theta_{ical} - \theta_{iexp}|}{\theta_{iexp}} \quad (II.2)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\theta_{ical} - \theta_{iexp})^2}{N}} \quad (II.3)$$

$$Std = \frac{1}{N} \sum_i^N \sqrt{(\theta_{ical} - \theta_{cal})^2} \quad (II.4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i^N (\theta_{ical} - \theta_{iexp})^2}{\sum_i^N (\theta_{ical} - \overline{\theta_{exp}})^2} \quad (II.5)$$

$$AE = \frac{1}{N} \sum_i^N |\theta_{ical} - \theta_{iexp}| \quad (II.6)$$

Où θ_{ical} et θ_{iexp} correspondent respectivement à la valeur prédite par notre modèle et à la valeur correspondante rapportée par la littérature. Les termes $\overline{\theta_{cal}}$ et $\overline{\theta_{exp}}$ se réfèrent aux valeurs moyennes par rapport aux valeurs prédites par notre modèle et à la valeur moyenne par rapport aux données publiées. N est le nombre de points de données dans chaque ensemble de données ou sous-ensemble (Riazi, 2005).

Le biais est défini comme une erreur systématique dans une évaluation statistique.

Dans le cadre d'un modèle prédictif, le biais sert donc à estimer s'il existe une erreur systématique entre la valeur prédite θ_{ical} et la valeur de référence θ_{iexp} . Il se calcule suivant l'équation V.6.

Le biais peut être calculé sur le lot d'étalonnage ou sur le lot de validation. Cependant, le biais calculé sur le lot d'étalonnage est très faible car les méthodes de régression ont pour but de minimiser les résidus. Enfin, la racine carrée de la moyenne des erreurs quadratiques ou Root Mean Square Error (RMSE) est calculée pour estimer l'erreur de prédiction sur un lot d'échantillons

II.8. Le nombre de variables explicatives du modèle :

Le data miner est parfois représenté comme jonglant avec des centaines de variables dans de gigantesques bases de données en vue de prédire au mieux la variable cible de son problème. Il faut ici insister sur le fait que, si le nombre de variables explicatives candidates peut être énorme, le nombre de variables explicatives finalement retenues pour modéliser la variable cible est généralement très réduit : souvent moins de dix variables dans un modèle courant de score. Non seulement un petit nombre de variables suffit à bien expliquer un phénomène, mais on nuit à la qualité du modèle en introduisant plus de variables explicatives (Riazi, 2005)..

En pratique, le choix des variables entrant dans le modèle se fait généralement pas à pas, en commençant par rechercher et sélectionner la variable expliquant le mieux la variable cible, puis en recherchant la seconde variable qui, jointe à la première, explique le mieux la cible, etc.

II.9.Sensibilité des performances au choix des données d'entrée :

Le gain de performance qu'il faut parfois attendre de l'augmentation du nombre de variables du modèle. Nous allons voir dans cette section que, non seulement ce gain est faible, mais qu'il est en partie illusoire. Quand un modèle est construit sur une seule propriété d'entrée d'apprentissage et validé par rapport en mesure de la propriété de test, la valeur de cette propriété, dans une certaine mesure, dépend moins du nombre de variables que du choix des données d'apprentissage et de test.

II.10.La discrétisation des variables continues

En réalité, le point essentiel dans la performance d'un modèle est la qualité de la préparation des données. Nous n'énumérerons pas ici l'ensemble des opérations à accomplir, de fiabilisation des données, de croisement, de normalisation, etc. Les interactions de variables, Pourtant, quand la méthode de modélisation se prête à la prise en compte de variables explicatives catégorielles (régression logistique, analyse discriminante DISQUAL), on peut trouver au moins trois raisons de discrétiser les variables explicatives continues (Riazi, 2005).:

- la prise en compte des valeurs manquantes qui se trouvent regroupées dans une modalité spécifique.
- la neutralisation des outliers
- la prise en compte de la non-monotonie et de la non-linéarité.

II.11.La partition de modèles :

La partition (ou stratification) de modèles consiste à faire précéder la modélisation d'une classification des hydrocarbures, puis à construire un modèle différent pour chacune des classes (famille d'hydrocarbure) , avant d'en faire la synthèse. Puisque ajouter le plus grand nombre de variables possible n'améliore pas, mais généralement détériore un modèle, il est intéressant de partitionner la base des données avant de la modéliser, afin de pouvoir travailler sur des groupes homogènes, nécessitant moins de variables pour les décrire. Ceci permet fréquemment d'améliorer notablement les résultats(Riazi, 2005)..

II.12.Conclusion :

Nous concluons en disant que les performances d'un modèle prédictif dépendent finalement beaucoup plus des données que de la méthode de modélisation employée, ce qui rend primordiales les étapes préliminaires d'exploration, d'analyse et de recodage des données, et même celles, dévolues à l'informatique, de collecte et de stockage des données. Ce travail, même s'il représente un coût en développement informatique, est la condition de la mise au point de modèles prédictifs performants.

Alors que le gain d'une méthode par rapport à une autre se mesure souvent en erreur relative moyen, l'ajout d'un nouvel facteur de correction peut apporter un gain par rapport à l'erreur relatif.

III.1. Introduction :	23
III.2. Utilisation d'un algorithme génétique:	23
III.2.1. Terminologie :	23
III.2.2. Principe :	23
III.3. Fonctionnalités et méthode d'utilisation :	24
III.3.1. Fonctionnalités :	24
III.3.2. Méthode d'utilisation :	24
III.4. Applications des Algorithmes Génétiques en domaine chimique :	24
III.5. Description du programme :	25
III-6- Conclusion :	26

III.1. Introduction :

Les algorithmes génétiques sont des algorithmes d'optimisation s'appuyant sur des techniques dérivées de la génétique et de l'évolution naturelle : croisements, mutations, sélection, etc. Les algorithmes génétiques ont déjà une histoire relativement ancienne, puisque les premiers travaux de John Holland sur les systèmes adaptatifs remontent à 1962 [Hol62]. L'ouvrage de David Goldberg [Gol89c] a largement contribué à les vulgariser.

Les AG ont été utilisés pour résoudre un grand nombre de problèmes d'optimisation combinatoire, tels le problème du voyageur de commerce [Goldberg et Robert, 1985; Grefenstette et al, 1985], le problème de couverture [Beasley et Chu, 1996], le problème de partitionnement [Chu et Beasley, 1998], le problème d'affectation [Chu et Beasley, 1997], la coloration de graphes [Davis, 1991], la fouille des données (datamining) [John, 1997], le séquençage de protéines d'ADN [Boisson et al., 2008], les problèmes de minimisation de fonctions convexes [Hussain et Al-Sultan, 1997], les problèmes d'ordonnancement [Yu et al, 1999; Armentano et Mazzini, 2000; Zinflou et al., 2007], les problèmes de repliement des protéines [Cox et al, 2004], les problèmes de prédiction des propriétés des hydrocarbures et du pétrole brut [Gutiérrez et Méndez, 2012; Belghit, Lahiouel et Albahri, 2018], les problèmes de modélisation [Hennessy et Kelley, 2004 ; Elliott et al, 2006 ; Claudia R. Herbers et al, 2011] pour ne nommer que ceux-là.

III.2. Utilisation d'un algorithme génétique:

Parmi les méthodes stochastiques les plus utilisées à l'heure actuelle, les algorithmes génétiques (AG) suscitent un intérêt croissant chez les chercheurs et ce, depuis plus d'une quarantaine d'années. Ces algorithmes ont d'abord été développés par Holland (1992).

III.2.1. Terminologie :

La terminologie employée dans les AG est empruntée à la génétique : les chromosomes sont les éléments à partir desquels sont élaborées les solutions (individus). D'autres notions sont propres au domaine des AG tel que l'indice de qualité (fitness), également appelé indice de performance, qui est une mesure permettant de classer les chromosomes

III.2.2. Principe :

Dans les algorithmes génétiques, l'idée de base est que les membres les plus performants d'une population d'individus dans un environnement donné ont une probabilité supérieure de voir leur information génétique servir à la génération suivante, c'est la sélection naturelle vue par Darwin. La transmission du patrimoine génétique est effectuée par le biais de reproductions (sélections et croisements), auxquels viennent regreffer des mutations du code génétique qui apparaissent aléatoirement.

Bien que, pour les comprendre réellement, les fondements et les des cryptions mathématiques de ces algorithmes soient encore à développer, ils se révèlent souvent très efficaces et sont de plus en plus utilisés dans tous les domaines de l'optimisation. Par ailleurs, leur programmation est très simple. Pour développer et programmer un AG et résoudre efficacement un problème.

III.3. Fonctionnalités et méthode d'utilisation :

III.3.1. Fonctionnalités :

Un algorithme génétique fonctionne de la manière suivante :

- Initialisation : on choisit l'individu qui représente la population initiale.
- Évaluation : on évalue chaque individu par la fonction objectif.
- Sélection : on définit les individus de la génération qui vont être dupliqués dans

la nouvelle population. A chaque génération il y a deux opérateurs de sélection : la sélection de reproduction, ou plus simplement sélection, qui détermine les individus qui vont se reproduire durant une génération et la sélection pour le remplacement, ou plus simplement le remplacement, qui détermine que individus devront disparaître de la population.

- Reproduction : on utilise des opérateurs génétiques (croisement et mutation) pour produire la nouvelle génération.

III.3.2. Méthode d'utilisation :

Les AG sont des approches d'amélioration qui utilisent des techniques dérivées de la science génétique et de l'évolution naturelle : la sélection, la mutation et le croisement [Nicolas et al, 2004]. Pour utiliser ces approches, on doit disposer des éléments suivants [Amédée.,Gérarda, 2004] .

- Le codage d'un élément de population : une fonction qui permet de modéliser les données du problème réel dans des données utilisables par l'algorithme génétique (Denis Huet, 1994).
- Une fonction pour générer la population initiale : la génération de la population initiale est importante puisque cette génération représente le point de départ de l'algorithme et son choix influe sur la rapidité et l'optimalité de la solution finale.
- Des paramètres de dimensionnement : taille de la population, nombre total de générations (critère d'arrêt), probabilités d'application des opérateurs de croisement et de mutation, etc.

III.4. Applications des Algorithmes Génétiques en domaine chimique :

On peut classer les applications des AG en domaine chimique des procédés et notamment dans le domaine de l'ingénierie, sans prétendre à l'exhaustivité, autour de deux grands thèmes :

- (1) L'utilisation des AG comme outil d'optimisation et de prévision.

(2) L'utilisation des AG comme représentation de l'apprentissage (Modélisation des interactions inter moléculaire, amélioration de performance des méthodes d'analyses et modéliser les spectres d'absorption moléculaire et les profils d'excitation Raman, etc.)

Dans le domaine de chimie et de génie des procédés, nous allons nous intégrer principalement à l'application des AG dans quatre domaines : la résolution numérique, le contrôle des processus, l'amélioration et l'optimisation. L'aspect commun est l'utilisation des AG comme un simple algorithme de calcul [Graham et al, 2004].

III.5. Description du programme :

La figure III.1 montre une représentation schématique de l'organigramme du programme. Le programme optimise le facteur de correction du modèle de belghit pour une propriété donnée.

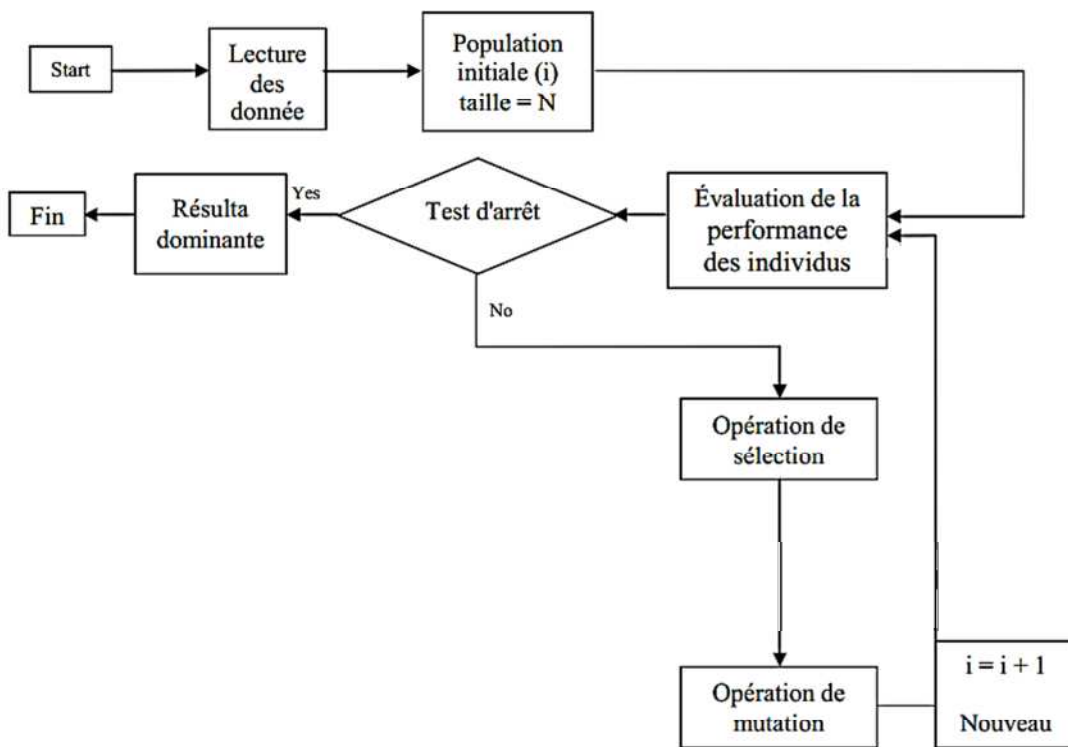


Figure III.1: Organigramme des différentes étapes du programme d'AG.

III-6- Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de traitement de la base de données et comment nous avons utilisé les algorithmes génétiques pour l'amélioration des performances prédictive du model de belghit ainsi que les démarches de l'optimisation par les algorithmes génétiques

Ce chapitre a permis de faire un bilan sur les algorithmes génétiques et leurs approches méta heuristiques les plus répandues pour résoudre des problèmes difficiles d'amélioration et la richesse des applications dans le domaine chimique .

IV- 1-Introduction.....	28
IV-2-Énoncé du problème.....	28
IV-3-Exploration des données.....	28
IV-4- Sources de données.....	28
IV-5-Présentation des caractéristiques de la base de données.....	29
IV- 6-Prétraitement de la base de données.....	41
IV-7- Matériel et méthode.....	41
IV-7-1-Démarche de l'optimisation par les algorithmes génétiques :.....	41
IV-7-2-2- Procédure d'application du programme du Belghit:.....	42
IV-7-2-3-Paramètres de configuration des AG :.....	42
IV-8-Résultats et discussion.....	42
IV-8-1- Bilan du amélioration du modèle de belghit:.....	42
IV-8-1 La comparaison de modèles :.....	43
IV-8-2 Bilan de valorisation du modèle :.....	44
IV-9- Conclusion :.....	55

IV- 1-Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les travaux réalisés pour l'amélioration des performances prédictive du model de belghit. Nous mettrons ici, essentiellement l'accent sur la méthode de traitement de la base de données et comment nous utiliserons les algorithmes génétiques pour le l'amélioration des performances prédictive du modèle de belghit, ainsi que l'optimisation de facteur de correction. L'amélioration de la prédiction des propriétés est un point important de ce travail , nous procéderons tout d'abord à l'exploration des données disponibles pour l'amélioration de la prédiction de l'enthalpie de vaporisation des composés purs et du pétrole brut et des fractions pétrolières, puis la démarche de l'optimisation par facteur de correction.

IV-2-Énoncé du problème

L'objectif principal de ce travail est l'amélioration des performances prédictive du model de belgith et al pour l'enthalpie de vaporisation (ΔH^{vap}) des composés purs. Pour cela, nous avons proposé un facteur de correction à optimiser dépend de la valeur de l'enthalpie. Plusieurs algorithmes populaires sont disponibles pour optimiser ce facteur tel que la méthode des moindres carrés. Cependant, l'utilisation de cette méthode dans notre cas, est parfois insuffisante. Le problème commun est qu'il ne peut pas converger vers une valeur optimale, ou si c'est le cas, il pourrait s'agir d'un optimum local plutôt que d'un optimum global [Olinsky et al, 2004]. Les algorithmes génétiques ont été appliqués avec succès à l'optimisation et pourraient être plus efficaces que d'autres méthodes. Nous avons alors utilisé, dans cette étude, un programme du Belghit basé sur les algorithmes génétiques (AG) pour optimiser globalement le facteur de correction.

IV-3-Exploration des données

Nous présenterons tout d'abord les sources de données disponibles pour l'amélioration des performances prédictive du model de belghit. Les caractéristiques des bases de données seront également détaillées. Enfin, une étude préliminaire de ces bases sera effectuée.

IV-4- Sources de données

Il existe plusieurs sources qui fournissent des données expérimentales sur les propriétés des pétroles bruts et les hydrocarbures. Dans ce travail nous avons utilisées sources suivantes. Pour les composés purs, nous avons utilisé les banques de données de DIPPR (2003) développées par l'Institute de Chemical Engineering de l'Université de Pennsylvanie, le premier chapitre de l'API (1983) Technical Data Book (TDB) sur le raffinage du pétrole qui compile les propriétés de base de plus de 400 composés purs, et les banques de données de Thermodynamical Research, Centre (TRC). Le pronostic « Thermodynamique Tables » de TRC [Frenkel,2008] est l'un des plus anciens

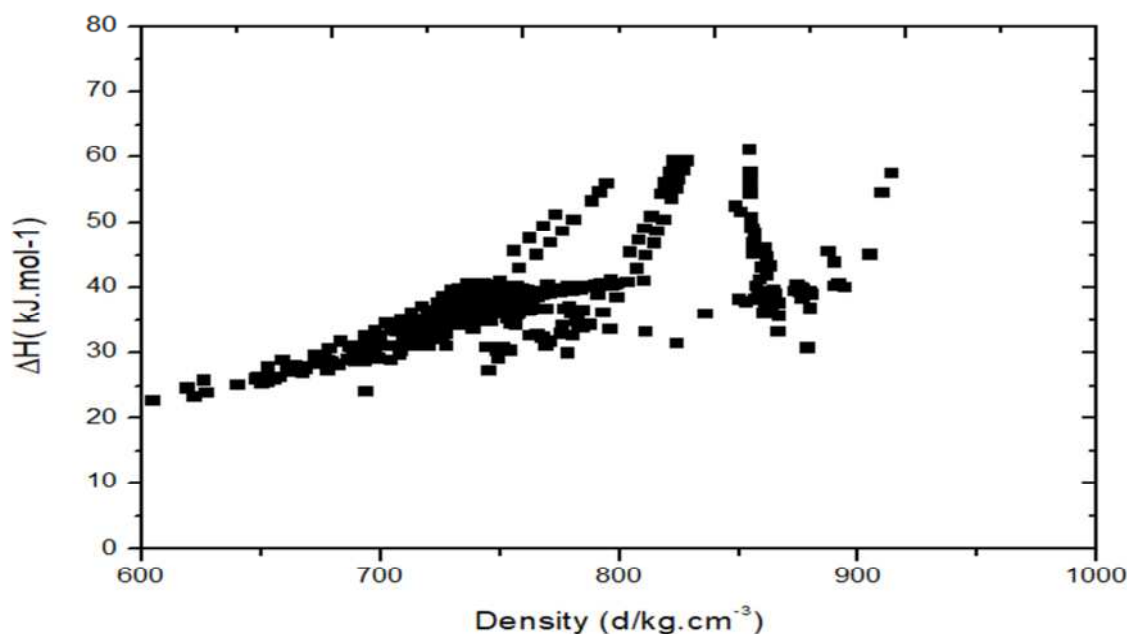
de sa catégorie et fournit des tableaux imprimés de données thermophysiques et thermochimiques de haute qualité depuis plus de 74ans.

IV-5-Présentation des caractéristiques de la base de données

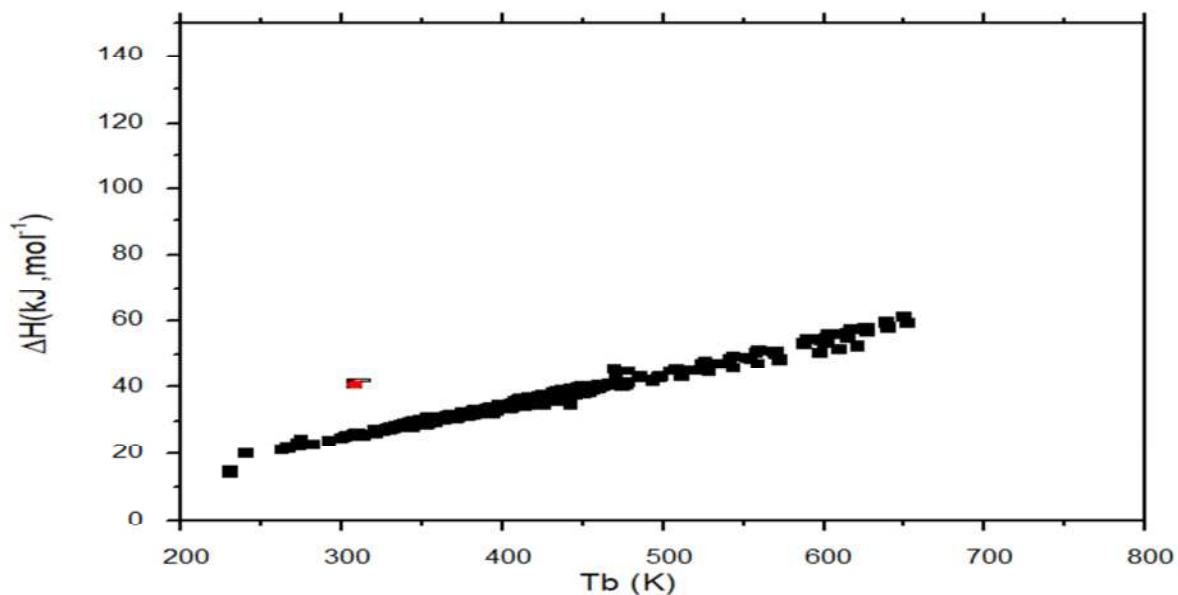
Il convient de rappeler que la base de données se compose de 2608 composés purs. Sur 2608 compose, l'enthalpie de vaporisation est disponible pour 478 compose. La Figure IV- 1. Représente les valeurs des échantillons de la base disponibles pour chaque fraction en fonction de paramètres d'entrée (SG et Tb). Pour les composés purs le tableau IV-1. résume tous les types et nombre de composants utilisés pour Amélioration du model de belghit et al .

Tableau IV-1 : Type et nombre de composés purs utilisés pour optimiser les coefficients des corrélations proposées

Classe de composés	Propriété	Gamme	Nombre de composés
Alcanes	ΔH_{vap}	C1 – C40	141
Alcènes	ΔH_{vap}	C1 – C32	61
Alcynes	ΔH_{vap}	C1 – C40	54
Aromatiques	ΔH_{vap}	C6 – C40	125
Naphtènes	ΔH_{vap}	C6 – C40	97



la courbe (A)



courbe (B)

**La Figure IV-1 : Gammes des données collectées en fonctions des données d’entrées pour :
Enthalpie de vaporisation.**

La Figure IV.1 illustre le fait que enthalpie de vaporisations est proportionnelle à la valeur de densité et à la température d’ébullition. Cette figure révèle que les données de la base sont divisées en deux groupes distincts pour la densité (supérieur à 40(Kjou^l⁻¹) et inferieur 40 (Kjou^l⁻¹)). Ici, on observe une augmentation de l’enthalpie de vaporisations pour une valeur de température de 300 K. La figure montre que l’échantillon entouré en rouge a une enthalpie de vaporisations très supérieure aux autres échantillons de la base. Une décision sur la considération de cet échantillon sera prise lors du développement du modèle de prédiction.

Les données pour chaque composé ont été prises dans le tableau suivant :

Tableau IV-3 : les propriétés (point d’ébullition, Densité, enthalpie (ΔH_{vap})) de chaque compose des hydrocarbures

Les composés des hydrocarbures	point d’ébullition	Densité	enthalpie (ΔH_{vap})
	T(K)	D20	D-H (Kjou ^l -1)
méthane	111,7	0,6594	8,189
éthyle acétylène	169,4	1,158	13,527
éthane éthylène	184,1	338,96	14,7
éthane	241,15	1,751	14,24
1-propane	231,15	1,842	14,79
2-propadiène	231,15	594,5	22,22
cyclopropane	267,15	595,3	21,53
propène	267,15	694,3	24,2
n -propane	275,15	622,4	23,34
1,3-butadiene	273,88	605,1	22,72

1-butyne	273,42	557,11	21,3
2-butyne	263,15	2,469	22,44
1,2-butadiene	273,6	640,5	25,2
cyclobutene	302,44	745,74	27,3
1-butene	321,67	658	26,31
2-methylpropene	311,02	627,2	23,94
cyclobutane	292,55	650,4	25,5
cis-2-butene	303,64	655,7	26,06
Méthylecyclopropane	309,4	648	26,03
trans-2-butène	308,82	619,3	24,69
2-méthylepropane	300,323	626,2	25,79
butane	308,536	591	22,74
isoprène	282,651	879	30,76
cyclopentane	353,739	749,68	29,08
1,4-pentadiène	344,23	778,53	30
1,2-pentadiène	353,446	653,1	25,6
2,3-penta diène	313,693	678,1	27,4
3-méthyle-1-butyle	328,047	708,1	29,64
1,1-diméthyleallène	345,617	673,2	28,28
1-pentane	335,9	697,61	29,3
2-pentane	342,854	686,5	29
cis-1,3-pentadiene	339,73	668,62	27,9
trans-1,3-pentadiene	331,044	663,7	27,1
1-pentene	326,295	669,18	27,6
cyclopentane	328,819	667,45	26,9
2-methyl-2-butene	326,6	689,58	28,8
3-methyl-1-butene	337,109	679,87	28,2
2-methyl-1-butene	334,537	693,21	28,8
cyclobutane	340,118	677,95	28,9
cis-2-pentene	340,302	679,9	28,7
trans-2-pentene	338,868	687,2	29,1
cis-1,2-dimethylcyclopropane	341,309	677,11	29
ethylcyclopropane	339,51	649,13	26,31
1,1-dimethylcyclopropane	322,143	661,59	27,28
trans-1,2-dimethylcyclopropane	330,382	664,31	28,06
2-methylbutane	335,661	653,14	27,79
pentane	332,67	659,41	28,85
2,2-dimethylpropane	341,131	866,84	33,18
benzene	382,946	769,35	31,1
cyclohexene	373,269	811	33,18
biisopropenyl	391,102	697	31,09
1,5-hexadiene	366,01	704,66	28,9
1,2-hexadiene	350,268	694,92	30,3
2,3-hexadiene	355,690	688,85	29,5
1-hexyne	349,138	689,6	31.
1-methylcyclopentene	358,28	682,49	28,2

CHAPITRE IV : AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DE PRÉDICTION DU MODÈLE DE BELGHIT ET AL

1,4-pentadiene	344.900	699.43	29.2
2-hexyne	352.803	720.4	31.
3,3-dimethyl-1-butyne	368.37	751.43	30.86
1-pentyne	364.20	771.23	31.70
1,3-pentadiene,	371.84	754.46	30.29
1,1-dimethylbutadiene	360.17	768.00	32.28
3-hexyne	375.78	744.76	30.80
1,4-pentadiene,	363.10	694.10	29.2
3-methylcyclopentene	353.988	748.78	30.40
1,3-pentadiene,	363.91	708.1	31.
4-methylcyclopentene	367.77	691.4	31.
1,3-pentadiene	356.29	708	31.
1,3-pentadiene,	366.3	705.2	31.
trimethylallene	356.67	697.4	30.
2-ethyl-1,3-butadiene	349.89	692.0	31.
2,4-hexadiene, (E,Z)-	357.70	699.5	31
2,4-hexadiene, (E,E)-	358.69	696.8	31.
1-pentyne,	359.94	698.5	31
1,4-hexadiene,	359.11	709.65	31.2
1,4-hexadiene,	365.913	696.0	31
1,2-pentadiene,	356.50	712.87	31.5
isopropylallene	367.771	713.5	31
1,3-hexadiene, (Z)-	361.62	716.7	31
1,3-hexadiene, (E)-	363.87	702.9	31
2-pentyne, 4-methyl	364.37	707.1	31
methylcyclopentane	370.76	708.78	30.3
cyclohexane	358.743	697.7	30.
3,3-dimethyl-1-butene	353.20	692.6	31.
2,3-dimethyl-1-butene	360.49	702.8	31.
2,3-dimethyl-2-butene	368.11	715.7	31.
1-hexene	369.61	727.7	31.
(E)-3-methyl-2-pentene	369.75	702.	31.
2-methyl-2-pentene	361.8	701.2	31.
(E)-4-methyl-2-pentene	370.30	698.1	31.
4-methyl-1-pentene	368.03	694.	31.
cis-4-methyl-2-pentene	358.	714.3	31.
3-methyl-1-pentene	367.54	672.62	29.55
2-ethyl-1-butene	352.853	683.69	31.77
2-methyl-1-pentene	370.764	690.05	28.90
cis-3-methyl-2-pentene	353.217	693.26	29.62
cyclobutane, 1,3-dimethyl-, cis-	358.393	695.02	30.46
Cyclabutane, 1,3-dimethyl-, trans-	362.907	687.15	30.89
Propylcyclopropane	364.214	673.84	29.23
Isotropiecyclopropane	351.545	678.70	30.62
transe-2-hexane	362.398	698.32	31.12
1,1,2-trimethylcyclopropane	365.836	880.1	36.8

r-1,c-2,c-3-trimethylcyclopropane	416.704	866.92	35.6
r-1,c-2,t-3-trimethylcyclopropane	408.45	861.0	36.0
ethylcyclobutane	410.644	864.2	36.4
cis-3-hexene	411.408	714.9	33.76
cis-2-hexene	393.61	836.1	35.9
C 3-hexene	423.400	780.92	32.6
cyclobutane, 1,2-dimethyl-, cis-	391.88	782.83	33.8
cyclobutane, 1,2-dimethyl-, trans-	396.61	765.99	32.8
cyclobutane, 1,1-dimethyl-	396.68	787.87	34.3
cyclopropane, 1-ethyl-2-methyl-, cis-	404.09	776.33	34.11
cyclopropane, 1-ethyl-2-methyl-, trans-	403.240	796.24	33.6
cyclopropane, 1-ethyl-1-methyl-	402.01	784.67	33.8
2,2-dimethylbutane	393.61	762.58	32.6
2,3-dimethylbutane	392.51	775.96	32.9
3-methylpentane	396.58	702.56	34.41
2-methylpentane	398.830	691.95	30.79
hexane	372.386	726.17	32.12
toluene	387.917	709.96	32.31
cycloheptatriene	385.123	716.02	31.94
1,3-cycloheptadiene	382.994	718.98	32.36
1,2-cycloheptadiene	386.622	719.20	33.24
1,4-cycloheptadiene	390.407	712.09	33.17
4-methylcyclohexene	388.764	700.36	32.51
3-methylcyclohexene	382.583	704.62	33.35
1-methylcyclohexene	390.863	705.79	33.66
1-heptyne	392.077	695.29	32.26
cycloheptene	379.994	693.58	32.54
3-ethylcyclopentene	382.258	697.92	33.26
cyclopentene, 1,2-dimethyl-	390.804	824.2	31.42
1-pentyne, 3,3-dimethyl-	379.44	719.28	32.93
2-pentyne, 4,4-dimethyl-	388.806	713.54	33.59
2-heptyne	391.692	727.43	32.78
1-ethylcyclopentene	391.416	875.8	39.2
1-hexyne, 5-methyl-	442.528	861.7	37.5
3-heptyne	425.561	861.50	38.2
4-ethylcyclopentene	432.35	865.1	39.0
1-pentyne, 4,4-dimethyl-	437.893	894.4	40.0
1-hexyne, 5-methyl-, (.+)-	449.267	880.6	38.9
cyclopentene, 1,5-dimethyl-	438.330	864.5	38.5
cyclopentene, 4,4-dimethyl-	434.480	861.1	38.4
cyclopentene, 1,4-dimethyl-	435.166	729.2	36.31
2-hexyne, 4-methyl-	419.54	850.2	38.2
1-pentyne, 3-ethyl-	451.5	793.56	36.1
cyclopentene, 3,5-dimethyl-, cis-	429.346	784.6	36.4
3-hexyne, 2-methyl-	429.23	717.72	37.1
1-hexyne, 3-methyl-	423.472	739.0	34.7

2-hexyne, 4-methyl-	411.6	731.4	35.3
cyclopentene, 3,4-dimethyl-, cis-	413.0	720.5	35.1
2-hexyne, 5-methyl-	408.3	753.49	35.1
cyclopentene, 3,3-dimethyl-	418.821	722.3	34.6
1-pentyne, 3,4-dimethyl-	408.5	737.9	34.5
cyclopentene, 3,5-dimethyl-, trans-	409.3	721.89	34.4
cyclopentene, 3,5-dimethyl-, trans-	404.0	719.45	32.4
2-hexyne, 4-methyl-, (.+)-	394.95	710.5	34.6
methylcyclohexane	405.5	709.3	35.1
cycloheptane	407.8	738.93	33.7
1-heptene	405.68	715.3	34.9
2,3,3-trimethyl-1-butene	405.8	717.5	35.1
2,4-dimethyl-2-pentene	408.6	726.3	35.5
trans-4,4-dimethyl-2-pentene	413.8	720.5	36.1
3-hexene, 2-methyl-, (E)-	416.8	720.2	35.8
4,4-dimethyl-1-pentene	415.0	725.9	35.3
cis-4,4-dimethyl-2-pentene	413.1	724.2	34.9
3-ethyl-2-pentene	406.5	740.0	34.9
trans-1,2-dimethylcyclopentane	413.2	738.	35.3
I cis-1,2-dimethylcyclopentane	413.0	713.4	36.1
1,1-dimethylcyclopentane	415.94	707.19	33.3
ethylcyclopentane	396.76	756.64	34.3
trans-1,3-dimethylcyclopentane	412.93	726.5	35.8
2,4-dimethyl-1-pentene	415.8	729.5	34.3
cis-1,3-dimethylcyclopentane	406.2	711.8	33.6
2-methyl-2-hexene	399.1	737.4	34.5
3-methyl-1-hexene	410.3	723.79	33.7
2-ethyl-1-pentene	403.31	745.4	34.7
2,3-dimethyl-1-pentene	422.0	734.8	34.2
3,3-dimethyl-1-pentene	406.5	754.8	34.8
5-methyl-1-hexene	417.3	754.71	34.5
cis-4-methyl-2-hexene	414.199	733.0	35.0
trans-4-methyl-2-hexene	410.6	887.5	45.52
4-methyl-1-hexene	469.95	866.50	37.6
(E)-3-methyl-3-hexene	442.269	857.3	38.2
3-ethyl-1-pentene	450.25	860.17	39.2
propylcyclobutane	456.42	861.96	39.4
(Z)-3-methyl-3-hexene	456.902	879.96	39.4
cis-3,4-dimethyl-2-pentene	456.573	862.07	37.9
trans-3,4-dimethyl-2-pentene	446.455	863.94	39.4
2-methyl-1-hexene	454.252	905.2	45.02
cis-2-heptene	478.19	890.3	43.81
2-ethyl-3-methyl-1-butene	471.15	876.6	38.4
3,4-dimethyl-1-pentene	451.30	861.0	38.1
trans-5-methyl-2-hexene	448.20	853.21	37.8
cis-3-heptene	445.909	876.3	40.0

CHAPITRE IV : AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DE PRÉDICTION DU MODÈLE DE BELGHIT ET AL

cis-3-methyl-2-hexene	461.35	892.1	40.6
2,3-dimethyl-2-pentene	467.06	864.8	39.6
cis-5-methyl-2-hexene	456.73	874.5	40.3
trans-2-heptene	462.63	873.6	39.5
trans-3-heptene	458.08	860.9	39.3
cis-2-methyl-3-hexene	455.13	858.4	39.2
trans-3-methyl-2-hexene	456.53	877.2	39.7
2,4-dimethylpentane	459.98	890.4	40.2
heptane	463.16	857.5	40.2
2,2,3-trimethylbutane	475.	740.8	38.66
3,3-dimethylpentane	443.23	799.20	38.5
2,3-dimethylpentane	454.09	791.2	39.0
3-methylhexane	453.6	730.12	39.6
2,2-dimethylpentane	447.305	726.4	38.6
2-methylhexane	439.63	718.75	34.9
3-ethylpentane	410.12	724.2	37.7
styrene	432.52	740.0	36.4
cyclooctatetraeneannulene	425.44	723.8	36.3
1,2-dimethylbenzene	421.59	727.6	37.7
ethylbenzene	433.02	722.8	36.5
1,4-dimethylbenzene	420.2	735.9	37,4
1,3-dimethylbenzene	430.1	734.6	36.0
1,3,5,7-octatetraene,	423.6	734.7	36.9
1,3,5,7-octatetraene,	428.6	726.4	37.3
1,5-cyclooctadiene	428.5	739.0	37.3
1,4-cyclooctadiene	433.8	782.4	34.8
1,3-cyclooctadiene	442.6	739.9	38.2
1,2-cyclooctadiene	439.1	73.34	38.6
1-octyne	440.5	737.9	37.8
cyclohexene,	436.94	742.8	36.4
cyclooctene,	428.31	755.2	36.8
cyclooctene	432.8	735.6	37.3
trans-cyclooctene	432.3	758.30	35.9
1-ethylcyclohexene	429.67	734.46	36.2
C cyclohexene, 1,2-dimethyl-	432.93	743.6	37.3
cyclohexene, 1,6-dimethyl-	433.8	727.5	36.0
3-ethylcyclohexene	421.0	732.6	38.2
1,3-dimethylcyclohexene	437.8	738.1	37.8
2,4-dimethylcyclohexene	436.28	724.5	37.2
cyclohexene, 1,4-dimethyl-	429.5	730.2	37.4
2-octyne	431.1	744.8	37.7
1-propylcyclopentene	436.0	736.7	37.4
cis-4,5-dimethylcyclohexene	432.0	736.3	37.7
cyclohexene, 4,5-dimethyl-, trans-	433.5	734.7	36.9
4-ethylcyclohexene	430.1	747.0	37.4
cyclohexene, 4,4-dimethyl-	434.76	735.46	35.5

3-octyne	420.52	780.09	36.0
cyclohexene, 3,5-dimethyl-, cis-	438.65	732.2	38.3
cyclohexene, 3,4-dimethyl-, trans-	438.3	750.1	37.2
cyclohexene, 3,6-dimethyl-, trans-	436.3	761.3	37.3
3-propylcyclopentene	438.8	751.0	37.0
cyclohexene, 3,5-dimethyl-, trans-	433.5	751.0	37.3
cyclohexene, 3,6-dimethyl-, cis-	436.5	741.1	36.8
cyclohexene, 3,4-dimethyl-, cis-	429.1	745.1	36.8
4-propylcyclopentene	433.3	756.5	36.9
2,4,4-trimethyl-1-pentene	434.5	757.3	36.8
2,4,4-trimethyl-2-pentene	433.6	755.7	37.1
1-octene	435.1	748.5	36.3
cyclooctane	428.6	728.1	36.2
C 1-pentene, 3,3,4-trimethyl-	423.3	746.2	34.8
1-pentene, 2,3,3-trimethyl-	426.5	739.2	37.0
1-pentene, 3,4,4-trimethyl-	431.5	736.0	36.9
1-pentene, 2,3,4-trimethyl-	428.8	750.4	37.3
2-pentene, 2,3,4-trimethyl-	434.8	740.6	37.3
1,1-dimethylcyclohexane	430.8	750.6	37.4
1,cis-4-dimethylcyclohexane	435.6	742.3	36.7
2-heptene, 2-methyl-	430.2	748.8	36.8
cis-1,3-dimethylcyclohexane	432.8	748.5	37.0
2,2-dimethyl-cis-3-hexene	432.5	734.0	35.9
3-hexene, 2,2-dimethyl-, (E)-	419.	763.7	36.8
trans-2,5-dimethyl-3-hexene	436.3	755.4	36.9
3-heptene, 2-methyl-, (E)-	433.5	756.3	36.8
1-ethyl-cis-2-methylcyclopentane	433.6	740.6	36.4
1-ethyl-trans-2-methylcyclopentane	426.6	763.6	36.8
1-hexene, 2-ethyl-	435.5	763.4	36.6
4,4-dimethyl-1-hexene	434.8	755.1	36.1
ethylcyclohexane	431.5	737.8	35.9
n-propylcyclopentane	421.0	769.4	36.7
1,cis-2-dimethylcyclohexane	437.20	748.7	36.0
1,trans-3-dimethylcyclohexane	425.8	762.4	36.3
1,trans-4-dimethylcyclohexane	434.2	749.4	36.5
trans-1-ethyl-3-methylcyclopentane	428.8	779.3	37.1
cis-1-ethyl-3-methylcyclopentane	442.3	781.8	36.4
1,cis-2,cis-3-trimethylcyclopentane	442.1	757.1	35.7
1,cis-2,cis-4-trimethylcyclopentane	428.0	777.3	36.7
1-hexene, 3-ethyl-	442.04	747.4	36.4
2-ethyl-3-methyl-1-pentene	439.2	859.1	41.2
3,3-dimethyl-1-hexene	478.	862.	41.8
2,5-dimethyl-2-hexene	494.	750.3	40.88
2-ethyl-4-methyl-1-pentene	308.5	803.7	40.8
isopropylcyclopentane	476.8	796.5	41.2
1,1,2-trimethylcyclopentane	476.0	742.2	40.4

CHAPITRE IV : AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DE PRÉDICTION DU MODÈLE DE BELGHIT ET AL

I 1,1,3-trimethylcyclopentane	461.0	747.5	40.2
1-heptene, 3-methyl-	459.	780.5	39.5
1,cis-2,trans-4-trimethylcyclopentane	453.	748.5	40.0
1-heptene, 6-methyl-	457.	746.5	39.2
3-ethyl-3-methyl-1-pentene	450.	755.9	39.4
trans-1,2-dimethylcyclohexane	451.5	736.8	40.5
2,5-dimethyl-1-hexene	462.34	743.3	40.6
5,5-dimethyl-1-hexene	463.1	742.9	40.2
2,3-dimethyl-2-hexene	459.	751.9	38.1
1-hexene, 3,5-dimethyl-	439.	749.3	40.4
cis-2-octene	461.	748.2	39.8
cis-4-octene	456.	744.7	39.5
3-hexene, 2,5-dimethyl-, (Z)-	453.	735.2	39.5
1-heptene, 5-methyl-	452.8	747.3	39.7
1-heptene, 4-methyl-	455.	757.0	40.1
trans-2-octene	458.8	770.3	40.3
3-heptene, 4-methyl-, (E)-	460.0	746.8	39.3
2,4-dimethyl-2-hexene	451.	759.4	39.5
3-heptene, 4-methyl-, (Z)-	453.	758.9	39.3
cis-3-octene	451.	751.2	40.1
trans-4-octene	458.	751.2	39.7
S trans-3-octene	455.	738.5	39.3
1-heptene, 2-methyl-	450.5	746.3	39.5
cyclopentane, 1,2,3-trimethyl-, cis-1,2,trans-1,3-	453.	746.1	39.4
1-pentene, 2-propyl-	452.	740.2	39.4
4,5-dimethyl-1-hexene	452.	740.5	39.4
3,4-dimethyl-1-hexene	452.	741.0	39.8
1-hexene, 4-ethyl-	456.	733.4	39.8
2,3-dimethyl-1-hexene	456.	746.6	39.7
2,4-dimethyl-1-hexene	455.	747.2	40.0
1-ethyl-1-methylcyclopentane	457.	738.1	38.6
3-hexene, 3-ethyl-	444.6	730.2	37.8
1,trans-2,cis-4-trimethylcyclopentane	436.	754.9	39.0
2-tert-butyl-1-butene	448.	781.1	39.6
cyclopentane, 1,2,3-trimethyl-, trans-1,2,cis-1,3-	454.	745.0	39.1
2-hexene, 3,4-dimethyl-, (Z)-	449.	756.7	38.9
trans-3,4-dimethyl-2-hexene	447.	766.6	39.1
2-hexene, 4,4-dimethyl-, (E)-	449.	810.6	41.0
3-hexene, 3,4-dimethyl-, (Z)-	467.	798.8	40.5
3-hexene, 3,4-dimethyl-, (E)-	462.	771.4	39.8
3-ethyl-2-methyl-1-pentene	456.	763.1	39.4
3-ethyl-2-methyl-2-pentene	452.	756.7	39.3
2-hexene, 4-ethyl-, (E)-	451.	763.1	39.4
2-methyl-cis-3-heptene	452.	756.7	38.5
(Z)-3-methyl-3-heptene	443.	756.5	39.1
(E)-3-methyl-3-heptene	449.	756.5	39.1

2-heptene, 3-methyl-, (Z)-	449.	756.2	39.0
2-heptene, 3-methyl-, (E)-	448.	757.5	39.3
2-heptene, 5-methyl-, (Z)-	451.	750.2	39.1
2-heptene, 5-methyl-, (E)-	449.	742.8	38.5
2-hexene, 3-ethyl-, (Z)-	443.	770.8	39.5
3-hexene, 2,4-dimethyl-, (Z)-	453.	757.0	39.0
2-pentene, 3,4,4-trimethyl-, (E)-	448.	778.4	40.1
2-hexene, 5,5-dimethyl-, (Z)-	458.	761.8	39.6
2-pentene, 3,4,4-trimethyl-, (Z)-	454.	770.3	39.7
2-hexene, 5,5-dimethyl-, (E)-	455.	762.8	39.5
(Z)-3-ethyl-4-methyl-2-pentene	453.	770.0	39.6
(E)-3-ethyl-4-methyl-2-pentene	454.	770.8	39.1
3-heptene, 5-methyl-, (Z)-	449.	768.1	39.5
(E)-6-methyl-2-heptene	453.1	762.0	39.1
3-heptene, 5-methyl-, (E)-	449.	755.4	38.9
cis-4-ethyl-2-hexene	447.	749.1	38.8
3-hexene, 2,3-dimethyl-, (Z)-	446.	754.8	38.8
3-hexene, 2,4-dimethyl-, (E)-	446.	748.2	38.4
2-(1-methylethyl)-1-pentene	442.	733.5	37.7
3-ethyl-4-methyl-1-pentene	435.3	742.5	38.1
2-hexene, 4,5-dimethyl-, (Z)-	439.	742.3	38.4
2-hexene, 3,5-dimethyl-, (E)-	442.	776.4	39.7
2-hexene, 4,4-dimethyl-, (Z)-	455.	762.0	39.1
trans-4,5-dimethyl-2-hexene	449.	755.7	39.0
3-ethyl-trans-2-hexene	448.	768.8	39.3
2-heptene, 4-methyl-, (Z)-	451.	768.3	39.4
2-heptene, 4-methyl-, (E)-	452.	754.6	38.9
2-heptene, 6-methyl-, (Z)-	447.	755.1	38.7
3-heptene, 6-methyl-, (Z)-	445.	761.7	38.9
3-heptene, 6-methyl-, (E)-	447.	741.4	37.9
3-hexene, 2,3-dimethyl-, (E)-	437.	762.0	39.1
2-hexene, 3,5-dimethyl-, (Z)-	449.	784.3	40.0
pentane, 2,4-dimethyl-3-methylene-	457.	776.1	39.6
octane	454.	768.8	39.5
2,2,4-trimethylpentane	453.	783.5	40.1
2,3,3-trimethylpentane	458.	761.2	38.7
3,3-dimethylhexane	445.	783.1	39.8
2,2,3-trimethylpentane	456.	767.4	39.0
2,3,4-trimethylpentane	448.	753.7	38.5
3,4-dimethylhexane	443.	785.2	40.2
2,3-dimethylhexane	459.	769.7	39.4
2,4-dimethylhexane	452.	770.5	39.4
4-methylheptane	452.	785.2	40.2
3-methylheptane	459.	792.7	40.6
2,2-dimethylhexane	463.	784.0	39.8
2,5-dimethylhexane	456.	768.5	39.1

2-methylheptane	449.	768.2	39.0
2,2,3,3-tetramethylbutane	448.	768.5	39.3
2-methyl-3-ethylpentane	451.	754.5	38.5
3-ethylhexane	443.	747.7	38.1
3-éthyle-3-methylpentane	439.	783.1	39.8
(3RS,4RS)-dimethylhexane	456.	790.6	40.3
(3R,4S)-dimethylhexane	460.	783.1	39.8
m-methylstyrene	456.	768.5	39.1
isopropenylbenzene	449.	767.7	39.2
allylbenzene	450.	775.5	39.3
2,3-dihydroindene	451.	799.2	40.6
o-methylstyrene	463.	789.5	40.0
p-methylstyrene	457.	767.3	38.9
cis-1-propenylbenzene	446.6	788.6	40.2
trans-1-propenylbenzene	459.	766.6	38.9
1,2,4-trimethylbenzene	447.	797.1	40.3
isopropylbenzene	460.	765.7	38.5
propylbenzene	443.	795.9	40.2
1,3,5-trimethylbenzene	459.	798.0	40.5
1,2,3-trimethylbenzene	462.	796.7	40.2
1-ethyl-2-methylbenzene	459.	750.4	38.8
1-ethyl-3-methylbenzene	446.	764.3	39.5
1-ethyl-4-methylbenzene	453.	744.9	38.9
cyclononene, (Z)-	447.	758.3	38.5
1-butylcyclopentene	452.	749.3	38.7
1-propylcyclohexene	445.	762.9	39.2
1-nonyne	450.	770.8	39.5
cyclononene, (E)-	453.	765.1	39.5
2-nonyne	453.	758.6	39.4
3-nonyne	452.	757.3	39.1
3-butylcyclopentene	449.	750.7	39.3
cyclopentene, 4-butyl-	451.	752.0	39.3
1-nonene	451.	752.9	39.7
cyclononane	455.	745.5	39.1
isopropylcyclohexane	449.	745.8	39.3
cis-1,2-diethylcyclopentane	451.	746.6	39.7
trans-1,2-diethylcyclopentane	455.	758.9	39.7
cis-1-methyl-2-propylcyclopentane	455.	748.6	39.1
cyclopentane, 1-methyl-2-propyl-, trans-	449.	752.9	39.7
cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-,	455.	759.2	39.8
r-1,t-2,c-3-trimethylcyclohexane	456.	758.6	39.5
n-propylcyclohexane	453.	752.3	39.5
1,cis-3,trans-5-trimethylcyclohexane	453.	751.8	39.4
1,cis-3,cis-5-trimethylcyclohexane	452.	738.1	38.6
cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-,	444.	738.6	38.9
butylcyclopentane	447.	732.6	38.8

trans-1-methyl-3-propylcyclopentane	446.	758.4	39.7
cyclopentane, 1-methyl-3-propyl-, cis	455.	757.3	39.5
r-1-ethyl-t-2,c-4-dimethylcyclopentane	453.	750.4	39.2
r-1-ethyl-c-2,t-4-dimethylcyclopentane	450.	751.0	39.5
r-1-ethyl-c-2,c-4-dimethylcyclopentane	453.	860.2	43.1
r-1,c-2,t-3,t-4-tetramethylcyclopentane	499.	758.4	42.97
r-1,c-2,c-3,c-4-tetramethylcyclopentane	486.00	863.	43.26
r-1,t-2,c-3,t-4-tetramethylcyclopentane	512.	807.6	42.84
r-1,c-2,t-3,c-4-tetramethylcyclopentane	497.8	801.0	497.0
r-1,c-2,c-3,t-4-tetramethylcyclopentane	497.0	856.7	45.2
cyclopentane, 1,1-diethyl-	520.	862.	44.73
I 1,1,3-trimethylcyclohexane	529.	804.8	45.40
C cyclopentane, (2-methylpropyl)-	516.7	765.3	44.98
tert-butylcyclopentane	505.42	811.	44.89
1-octene, 2-methyl-	518.0	756.10	45.65
C cyclopentane, (1-methylpropyl)-	508.616	856.7	46.9
cyclohexane, 1-ethyl-2-methyl-, cis-	537.	861.	45.98
C cyclohexane, 1-ethyl-2-methyl-, trans-	544.	771.3	46.90
1-ethyl-trans-3-methylcyclohexane	524.315	814.9	46.82
1-ethyl-cis-4-methylcyclohexane	536.9	808.1	47.24
1-ethyl-1-methylcyclohexane	535.2	762.55	47.61
1-ethyl-trans-4-methylcyclohexane	526.727	855.8	49.0
cyclopentane, 1-ethyl-2,4-dimethyl-,	555.	810.97	49.003
cyclohexane, 1,1,2-trimethyl-	559.	816.	48.62
1,1,4-trimethylcyclohexane	552.526	776.4	48.66
cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-,	554.7	768.38	49.45
cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-,	541.608	855.4	50.71
cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-,	543.835	857.	48.45
cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-,	571.040	781.1	50.42
cyclopentane, 1-methyl-1-propyl-	573.	818.6	50.38
r-1-ethyl-c-2,c-3-dimethylcyclopentane	558.092	813.5	50.88
cyclopentane, 1-ethyl-2,3-dimethyl-,	570.77	773.53	51.21
r-1-ethyl-c-2,t-3-dimethylcyclopentane	568.9	855.1	54.4
cyclopentane, 1-ethyl-2,3-dimethyl-,	560.014	788.8	53.30
cyclopentane, 1,1,2,5-tetramethyl	600.4	822.	53.56
1-ethyl-cis-3-methylcyclohexane	588.08	817.8	54.31
t-2-ethyl-r-1,c-3-dimethylcyclopentane	598.	910.	54.48
cyclopentane, 2-ethyl-1,3-dimethyl-,	600.8	855.0	56.1
cyclopentane, 2-ethyl-1,3-dimethyl-,	599.0	851.	51.59
cyclopentane, 1,2,3,4-tetramethyl-,	589.4	819.6	55.98
C cyclopentane, 1,1,3,4-tetramethyl-, trans-	614.4	824.	55.10
C cyclopentane, 1,1,3,3-tetramethyl-	610.	792.0	54.64
cyclopentane, 1,1,2,2-tetramethyl-	613.	854.9	57.7
C cyclopentane, 1,1,3,4-tetramethyl-	614.7	849.	52.51
1-ethyl-2,2-dimethylcyclopentane	602.2	825.	56.61
1-methyl-1-(1-methylethyl)cyclopentane	603.0	795.0	55.86

trans-1-methyl-2-(1-methylethyl)cyclopentane	627.	821.3	57.66
cis-1-methyl-3-(1-methylethyl)cyclopentane	621.	914.	57.49
trans-1-methyl-3-(1-methylethyl)cyclopentane	627.	827.	57.99
cis-1-methyl-2-(1-methylethyl)cyclopentane	615.7	822.8	59.33
cis-1,3-diethylcyclopentane	626.	854.7	61.1
cyclopentane, 1,3-diethyl-, trans-	616.9	828.1	59.33

IV- 6-Prétraitement de la base de données

Nous avons présenté dans cette partie les données qui vont servir l'amélioration des performances prédictive du model de belghit et al. Nous avons tout d'abord décrit les caractéristiques des données disponibles pour la prédiction de l'enthalpie.

Ainsi, nous avons décidé d'évaluer l'apport d'un algorithme pour la sélection de données atypiques dans le cadre d'amélioration du modèle de prédiction d'enthalpie de vaporisation. Dans la figure (IV-1), nous avons évoqué que les données ne sont pas forcément sous la forme la plus adaptée au Amélioration du model de belgith. Il est donc nécessaire, d'une part, d'appliquer des prétraitements pour éliminer les données non désirées. D'autre part, il faut identifier les données pertinentes pour la description de la propriété considérée.

Ces graphiques permettent d'observer et d'identifier grossièrement les données aberrantes ou atypiques présentes dans la base des données. En effet, par exemple nous pouvons remarquer trois points aberrant sur le graphique de l'enthalpie de vaporisation en fonction points d'ébullition. ce graphique aussi illustre que points d'ébullition et l'enthalpie de vaporisation sont corrélées.

IV-7- Matériel et méthode

Dans ce travail, nous avons utilisé le programme du Belghit et al qui est basé sur les algorithmes génétiques pour améliorer le modèle de belghit et al.

IV-7-1-Démarche de l'optimisation par les algorithmes génétiques :

Nous commencerons ici par exposer les paramètres de configuration utilisés pour l'optimisation par AG. Nous décrirons ensuite la démarche appliquée pour l'optimisation des facteurs de correction du modèle du Belghit et al pour la prédiction d'enthalpie de vaporisation.

IV-7-2-2- Procédure d'application du programme du Belghit:

Notre objectif est l'amélioration du model de belghit on utilisant le programme du Belghit qui est basé sur les AGs pour optimiser le facteur d'amélioration du modèle. nous avons proposé un intervalle de valeurs entre -1 et 1, pour 478 composes des hydrocarbures.

IV-7-2-3-Paramètres de configuration des AG :

Les paramètres utilisés pour l'optimisation des coefficients de notre modèle sont résumés dans le Tableau IV.3. Les calculs d'optimisation par AG sont effectués sur un cluster informatique. Par conséquent, le temps de calcul n'est pas très important. Ainsi, une population de 5000 individus a pu être utilisée. Cette population de taille importante permet une meilleure exploration de l'espace de recherche des solutions potentielles.

Tableau IV.4: Caractéristiques des opérateurs des AG utilisés pour optimiser les coefficients du notre modèle

Opérateur	Caractéristiques
Taille de la population	5000
Génération maximale	200
Type de sélection	Roue de roulette
Type de crossover	Crossover à point unique
Type de point de mutation	Mutation uniforme
Probabilité de crossover	0,8
Probabilité de mutation	0,0033

IV-8-Résultats et discussion

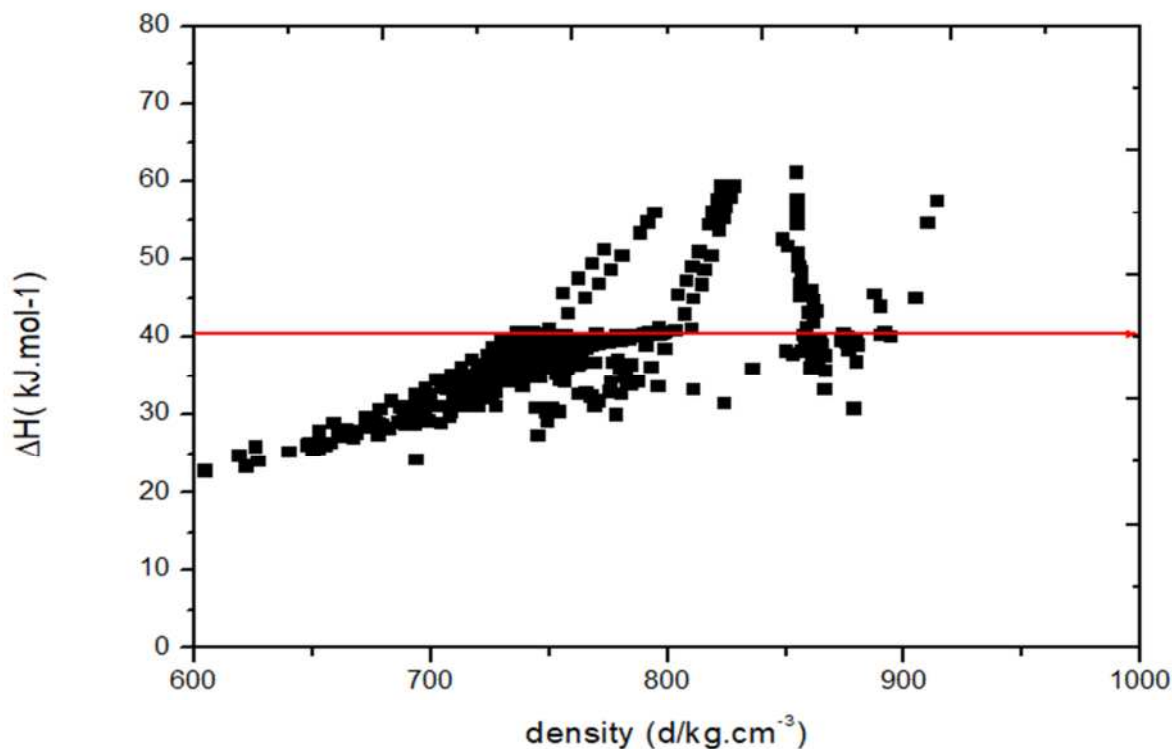
IV-8-1- Bilan de l'amélioration du modèle de belghit:

Dans ce travail, un nouveau facteur (F) de correction a été optimiser pour améliorer la performance prédictive du modèle de belghit les valeurs optimiser de ce facteur (un facteur pour valeurs de l'enthalpie supérieur à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), et un facteur pour valeurs inférieure a 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont représenter dans le tableau suivant :

Tableau IV-4 : le facteur de correction et l'erreur moyen absolu calculé du modelé

Modèle de belghit	$\Delta H = 0.2065 \times T_b^{0.9265} + 0.6545 \times SG^{-0.9197} - 0.559 \times T_b^{0.5806} \times SG^{-0.3265}$
Modèle améliorer	$\Delta H = (F) 0.2065 \times T_b^{0.9265} + 0.6545 \times SG^{-0.9197} - 0.559 \times T_b^{0.5806} \times SG^{-0.3265}$
Facteur de l'enthalpie > 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.973
Facteur de l'enthalpie < 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.968
erreur absolu moyen de de l'enthalpie > 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Modèle de belghit	1,576
erreur absolu moyen de de l'enthalpie > 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Modèle améliorer	1,377
erreur absolu moyen de de l'enthalpie < 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Modèle de belghit	1,624
erreur absolu moyen de de l'enthalpie < 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Modèle améliorer	1,435

La Figure IV-2 :Le graphique qui suit la relation entre l densité et l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}).



La Figure IV-2 : les pointes statistiques de l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}).

A partir des pointes statistique on a séparé la figure en deux phase a partir de l'enthalpie de vaporisation des composes hydrocarbures.

IV-8-1 La comparaison de modèles :

Le pouvoir prédictif est généralement évalué par des critères statistiques tels que la RMSE. Dans de nombreuses études, lors de l'optimisation d'une propriété, les comparaisons de modèles ne sont basées que sur les valeurs de RMSE et AAE%. Le modèle le plus performant est alors choisi en termes de RMSE et AAE% les plus faibles. Cependant, lors d'amélioration de facteur de correction, les valeurs de RMSE obtenues par différentes approches peuvent être relativement proches. Ainsi, il est souvent difficile de déterminer, sur la base de ces valeurs de RMSE, si le pouvoir prédictif des modèles est significativement différent.

Afin de procéder à une comparaison rigoureuse d'améliorer de facteur de correction, un test statistique peut être réalisé. De nombreuses méthodes peuvent être mises en œuvre pour la comparaison statistique de modèles tels que l'écart relatif absolu moyen (AAE%), le coefficient de corrélation carré (R^2).

IV-8-2 Bilan de valorisation du modèle :

En utilisant toutes les données expérimentales compilées dans cette étude, des paramètres statistiques tels que l'erreur absolue moyenne (AAE %) et le coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle du belghit avec et sans facteur de correction été calculées pour les composés purs, comme indiqué dans le tableau V.4. qui montre que l'amélioration proposée dans ce travail est plus précises pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation des composés purs.

Tableau IV-5 : Résultats de l'étude thermodynamique ($\Delta H^{vap}-\Delta H_{cal}$ - facteur de correction - l'erreur maximale (E)), de chaque composé a($\Delta H^{vap}<40$) :

les composés hydrocarbures	facteur de correction(F) :0.968		E= $100 \times \frac{ \Delta H_{cal}-\Delta H_{exp} }{\Delta H_{exp}}$
	ENTHALPY $\Delta H(Kjoul-1)$	$\Delta H_{cal}(Kjoul-1)$	
hexane, 3,3,4,4-tetramethyl-	34,8	37,17615087	6,828019731
C pentane, 2,2,3,4,4-pentamethyl-	36	36,79594659	2,210962748
pentane, 3-ethyl-2,2,3-trimethyl-	36,4	37,12571157	1,993713108
hexane, 2,2,4,4-tetramethyl-	34,8	35,42502363	1,796044904
pentane, 3-ethyl-2,3,4-trimethyl-	36,7	37,08642471	1,052928367
I 3,3,4-trimethylhexane	34,7	35,00763322	0,88655106
2,2,3,3-tetramethylbutane	31,42	31,65686308	0,753860843
cyclononane	38,2	38,48170749	0,737454165
o-cymene	38,4	38,63984956	0,624608224
p-cymene	38,2	38,41400135	0,560212959
C hexane, 2-methyl-3-(1-methylethyl)-	36,4	36,59576709	0,537821663
sec-butylbenzene	37,9	38,09402138	0,511929756
isobutylbenzene	37,8	37,9840554	0,486919057
m-cymene	38,1	38,24873194	0,390372554
tert-butylbenzene	37,6	37,73502382	0,359105906
cis-1,3-dimethylcyclohexane	32,8	32,84620276	0,140862085
pentane, 3,3-diethyl-2-methyl-	37,1	37,12535204	0,068334351
trans-1,2-dimethylcyclohexane	32,9	32,90771235	0,023441787
2,2,3,3-tetramethylpentane	34,3	34,26377989	-0,105598
hexane, 2,3,4,4-tetramethyl-	36,3	36,25421497	-0,126129566
pentane, 3-ethyl-2,2,4-trimethyl-	35,7	35,64596128	-0,151368962
1,cis-2-dimethylcyclohexane	33,6	33,54646875	-0,159319201
n-propylcyclohexane	36,1	36,03954378	-0,167468744
2,2,4,4-tetramethylpentane	32,4	32,34332834	-0,174912524
C hexane, 2,2,3,3-tetramethyl-	35,9	35,8079988	-0,256270741
1,1-dimethylcyclohexane	32,6	32,51197426	-0,27001762
cyclooctane	35,9	35,78661864	-0,315825527
hexane, 2,3,3,4-tetramethyl-	36,7	36,58247738	-0,320225115
isobutylcyclohexane	38,5	38,35858271	-0,367317636
2,3,3,4-tetramethylpentane	34,5	34,36538638	-0,390184398
hexane, 2,2,3,4-tetramethyl-	36,1	35,9510321	-0,412653476
pentane, 3-ethyl-2,3-dimethyl-	34,8	34,6495917	-0,432207757

CHAPITRE IV : AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DE PRÉDICTION DU MODÈLE DE BELGHIT ET AL

1,trans-4-dimethylcyclohexane	32,6	32,44073568	-0,488540846
butylbenzene	39,2	39,00565775	-0,495771041
1-methyl-4-propylbenzene	39,2	39,00385869	-0,50036049
1,2-diethylbenzene	39,4	39,15199888	-0,62944446
1-methyl-2-propylbenzene	39,5	39,24995414	-0,633027501
2,2,3,4-tetramethylpentane	33,7	33,4687148	-0,686306226
C heptane, 3-ethyl-2-methyl-	36,2	35,9201423	-0,773087567
hexane, 3-ethyl-3,4-dimethyl-	36,6	36,31682596	-0,773699573
1,4-diethylbenzene	39,4	39,06249152	-0,856620502
3,3-diethylpentane	35,1	34,7787922	-0,915121929
hexane, 3-ethyl-2,3-dimethyl-	36,8	36,45660168	-0,933147602
1-methyl-3-propylbenzene	39,3	38,89091165	-1,040937266
hexane, 4-ethyl-3,3-dimethyl-	36,8	36,38250949	-1,134485081
2,3,3-trimethylpentane	32,12	31,75549493	-1,134822766
methylcyclohexane	31,1	30,73082045	-1,187072523
trans-1-methyl-3-propylcyclopentane	36,4	35,96390655	-1,198058919
1-ethyl-3,5-dimethylbenzene	39,6	39,06568274	-1,349286018
1,3-diethylbenzene	39,4	38,82991145	-1,446925252
cycloheptane	33,18	32,6437486	-1,616188681
2,4,4-trimethylhexane	33,7	33,13680613	-1,671198439
heptane, 3-methyl-4-propyl-	38,5	37,8540444	-1,677806752
I 3,3-diethylhexane	37,3	36,66735173	-1,696107975
hexane, 2,3,3,5-tetramethyl-	36	35,38034147	-1,721273689
n-propylcyclopentane	34,11	33,52021013	-1,729082011
I 3,4,4-trimethylheptane	36,8	36,16020778	-1,738565827
hexane, 4-ethyl-2,4-dimethyl-	36,8	36,15251709	-1,759464436
I 3,3,4-trimethylheptane	36,9	36,23646734	-1,798191489
2,3,3-trimethylhexane	34,5	33,87829062	-1,802056169
ethylcyclohexane	34,3	33,67940166	-1,809324613
hexane, 3-ethyl-2,2-dimethyl-	36,3	35,63480976	-1,832479991
2,2,3-trimethylbutane	28,9	28,34422682	-1,923090574
C heptane, 5-ethyl-2-methyl-	36,8	36,07080452	-1,981509461
C pentane, 2,2,3,3,4-pentamethyl-	35,5	34,79542808	-1,98470964
2,3,4-trimethylhexane	34,7	34,0091019	-1,991060796
pentane, 3-ethyl-2,2-dimethyl-	34,2	33,51200366	-2,011685202
pentane, 3-ethyl-2,4-dimethyl-	34,5	33,79093251	-2,055268093
hexane, 4-ethyl-2,3-dimethyl-	36,9	36,13642939	-2,069297058
I 2,3,5-trimethylheptane	36,8	36,03807461	-2,070449425
3-ethyl-4-methylhexane	34,9	34,16272074	-2,112548019
2,3,3-trimethylheptane	36,8	36,02125088	-2,116166083
3-ethyl-3-methylpentane	32,78	32,083027	-2,126214144
cis-1,3-dimethylcyclopentane	30,4	29,73644191	-2,182756874
3,4,5-trimethylheptane	37,1	36,28523712	-2,196126357
2,2,3-trimethylpentane	31,94	31,23185902	-2,217097611
I 3-ethyl-3-methylheptane	37,2	36,35159528	-2,280657838
2,2,4-trimethylpentane	30,79	30,08708763	-2,282924234

CHAPITRE IV : AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DE PRÉDICTION DU MODÈLE DE BELGHIT ET AL

I 3,3,5-trimethylheptane	36,4	35,56399311	-2,29672223
hexane, 2,3,4,5-tetramethyl-	36,5	35,66005934	-2,3012073
4,4-dimethyl-1-pentene	28,2	27,53929289	-2,342933029
2,3,4-trimethylpentane	32,36	31,5835161	-2,399517612
C heptane, 4-ethyl-4-methyl-	37	36,10239315	-2,42596447
2,3,3-trimethyl-1-butene	28,9	28,186677	-2,468245667
C hexane, 3,4-diethyl-	37,3	36,37692107	-2,47474243
1,cis-4-dimethylcyclohexane	33,8	32,95849046	-2,489673195
I 2,2,3-trimethylhexane	34,3	33,44397358	-2,495703837
2,4,4-trimethylheptane	36	35,06969645	-2,58417652
2,4-dimethyl-1-pentene	29,2	28,44407915	-2,588770044
I 2,2,3-trimethylheptane	36,7	35,73277782	-2,635482786
3,3-dimethylpentane	29,62	28,83479379	-2,650932504
heptane, 3,3-dimethyl-	33,3	32,412033	-2,666567567
2,3,4-trimethylheptane	37	35,99147538	-2,725742205
hexane, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	36,4	35,39059194	-2,773099077
I 2,2,4-trimethylhexane	33,6	32,66066151	-2,795650264
ethylbenzene	35,6	34,60291363	-2,800804404
cis-4,4-dimethyl-2-pentene	29,2	28,37691598	-2,818780877
1,1-dimethylcyclopentane	30,29	29,43533628	-2,821603555
toluene	33,18	32,24259744	-2,825203605
3,3-dimethylhexane	32,31	31,37855316	-2,882843841
heptane, 4,4-dimethyl-	34,6	33,597339	-2,897864175
hexane, 2,2,3,5-tetramethyl-	35,9	34,85747597	-2,903966653
heptane, 4-ethyl-3-methyl-	37,3	36,21667884	-2,904346261
C heptane, 3-ethyl-4-methyl-	37,4	36,29144061	-2,964062528
cis-2-heptene	31	30,05616673	-3,044623447
I 2,5,5-trimethylheptane	36,4	35,27996505	-3,07701909
4-isopropylheptane	37	35,82716265	-3,169830672
I 2,4,5-trimethylheptane	36,8	35,62286769	-3,198729095
butane	22,44	94,74077801	0
3-methylnonane	38,6	36,60289728	0
I 3-ethyl-2-methylhexane	35	33,87179778	-3,223434905
C hexane, 2,2,4,5-tetramethyl-	37,4	36,18646996	-3,244732729
1,trans-3-dimethylcyclohexane	33,8	32,69635005	-3,265236531
I 2,2,4-trimethylheptane	37,3	36,0720089	-3,292201351
octane, 2-methyl-	35,3	34,12912759	-3,316919003
2,2,5-trimethylheptane	36,2	34,99097154	-3,339857632
C octane, 4,5-dimethyl-	36,9	35,66369558	-3,350418476
octane, 3,3-dimethyl-	37,3	36,03569412	-3,389560007
cyclohexane	30	28,98297719	-3,39007604
2,2,5,5-tetramethylhexane	34,9	33,71675809	-3,390377961
I 5-methylnonane	36	34,77657117	-3,398413411
1,4-dimethylbenzene	36	34,76887727	-3,419785358
3-ethyl-2-pentene	31	29,9387536	-3,423375488
I cis-1,2-dimethylcyclopentane	31,7	30,61316183	-3,428511562

CHAPITRE IV : AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DE PRÉDICTION DU MODÈLE DE BELGHIT ET AL

heptane, 3,4-dimethyl-	35,3	34,07811588	-3,461428092
hexane, 3-ethyl-2,2,3-trimethyl-	39,8	38,42039733	-3,466338358
2-methyl-3-ethylpentane	32,93	31,7840578	-3,479933797
hexane, 2,3-dimethyl-3-(1-methylethyl)-	39,8	38,41354843	-3,483546654
hexane, 4-ethyl-2,3,3-trimethyl-	39,8	38,41354843	-3,483546654
hexane, 4-ethyl-2,3,4-trimethyl-	39,8	38,41354843	-3,483546654
hexane, 4-ethyl-2,2-dimethyl	35,9	34,64537307	-3,494782547
trans-1,2-dimethylcyclopentane	30,86	29,78118221	-3,495845091
hexane, 2,3,3,4,5-pentamethyl-	39,6	38,21437296	-3,499058186
pentane, 3-(1,1-dimethylethyl)-2,2-dimethyl-	39,5	38,11785396	-3,499103895
1,2,4-trimethylbenzene	39,2	37,81981098	-3,520890367
I 2,3,5-trimethylhexane	34,4	33,18480297	-3,532549517
1-ethyl-4-methylbenzene	38,4	37,04088942	-3,539350475
4-ethyl-2-methylhexane	35,3	34,04427229	-3,557302308
hexane, 3-ethyl-2,4,4-trimethyl-	39,3	37,89586205	-3,572870108
isopropylbenzene	37,5	36,15471533	-3,587425778
heptane, 3,3,4,5-tetramethyl-	39,6	38,17612955	-3,595632452
heptane, 2,3,3,4-tetramethyl-	39,7	38,27033889	-3,601161488
heptane, 3-ethyl-4,4-dimethyl-	39,1	37,67611086	-3,641660216
C heptane, 4-ethyl-2-methyl-	36,9	35,55531901	-3,644121937
1,2-dimethylbenzene	36,8	35,45000098	-3,668475608
pentane, 2,2,4-trimethyl-3-(1-methylethyl)-	38,5	37,08627872	-3,672003319
hexane, 3-ethyl-2,2,4-trimethyl-	39	37,56429117	-3,681304703
hexane, 4,4-diethyl-2-methyl-	39,4	37,94926281	-3,682074096
hexane, 3-ethyl-2,3,5-trimethyl-	39,1	37,65839081	-3,686980024
hexane, 4-ethyl-2,2,3-trimethyl-	39,1	37,65839081	-3,686980024
heptane, 4-ethyl-3,3-dimethyl-	39,5	38,04341408	-3,687559287
heptane, 4-methyl-4-(1-methylethyl)-	39,5	38,04341408	-3,687559287
hexane, 2,4-dimethyl-3-(1-methylethyl)-	39	37,55811807	-3,697133144
hexane, 3,4-diethyl-2-methyl-	39,4	37,94307699	-3,697774144
1-ethyl-2-methylbenzene	38,9	37,460854	-3,699604121
hexane, 2,2,3,4,5-pentamethyl-	38,9	37,46017688	-3,701344779
heptane, 2,3,4,4-tetramethyl-	39,3	37,84430222	-3,704065604
heptane, 3-ethyl-2,3-dimethyl-	39,8	38,32360463	-3,709536111
hexane, 4-ethyl-2,2,4-trimethyl-	39,3	37,84198041	-3,709973503
propylbenzene	38,2	36,78250737	-3,710713686
hexane, 3-ethyl-2,4,5-trimethyl-	39,2	37,7439949	-3,714298712
heptane, 4-ethyl-3,5-dimethyl-	39,6	38,12905229	-3,714514412
heptane, 2,2,3,3-tetramethyl-	39,5	38,03166528	-3,717303078
heptane, 3-ethyl-4,5-dimethyl-	39,7	38,22321693	-3,719856607
2,3,6-trimethylheptane	36,9	35,52677599	-3,721474279
2,2,4,4,5-pentamethylhexane	39,1	37,64370235	-3,724546428
benzene	30,76	29,61410358	-3,725280956
heptane, 2,3,4,5-tetramethyl-	39,4	37,9322324	-3,725298475
3,3,5,5-tetramethylheptane	39,5	38,02791964	-3,726785729
C octane, 3,5-dimethyl-	37,7	36,28259443	-3,759696474

CHAPITRE IV : AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DE PRÉDICTION DU MODÈLE DE BELGHIT ET AL

hexane, 2,2,3,3,5-pentamethyl-	38,9	37,42887228	-3,781819329
trans-1,3-dimethylcyclopentane	30,8	29,63481962	-3,783053175
hexane, 2,2-dimethyl-3-(1-methylethyl)-	38,7	37,2349218	-3,785731778
heptane, 2,4,4,5-tetramethyl-	38,9	37,42219579	-3,798982544
heptane, 3,4-diethyl-	39,5	37,99912136	-3,799692753
heptane, 3-methyl-4-(1-methylethyl)-	39,2	37,70669623	-3,809448394
octane, 4,4,5-trimethyl-	39,5	37,99287177	-3,815514509
heptane, 2,2,3,4-tetramethyl-	39,1	37,60795124	-3,815981487
heptane, 2,3,3,5-tetramethyl-	39,1	37,60795124	-3,815981487
heptane, 2,4,5,5-tetramethyl-	39,1	37,60795124	-3,815981487
heptane, 3-ethyl-2,4-dimethyl-	39,4	37,89173476	-3,828084372
heptane, 4-ethyl-2,3-dimethyl-	39,4	37,89173476	-3,828084372
C pentane, 2,4-dimethyl-3-(1-methylethyl)-	37,3	35,87169985	-3,829222918
heptane, 3-ethyl-3,5-dimethyl-	39,5	37,98113167	-3,84523628
4-ethyl-2,4-dimethylheptane	38,5	37,01658916	-3,853015161
methylcyclopentane	29,08	27,95447533	-3,870442459
heptane, 4-ethyl-3,4-dimethyl-	39,6	38,06502668	-3,876195246
2-methyl-2-hexene	31	29,793216	-3,892851617
1-ethyl-3-methylbenzene	38,5	36,9995227	-3,897343625
hexane, 3-ethyl-2,2,5-trimethyl-	38,5	36,99939612	-3,897672428
heptane, 4-(1,1-dimethylethyl)-	38,9	37,38312304	-3,899426639
C heptane, 4,4-diethyl-	39,3	37,76707774	-3,900565551
hexane, 2,2,3,5,5-pentamethyl-	38,1	36,61277543	-3,90347657
heptane, 5-ethyl-3,3-dimethyl-	39	37,47712732	-3,904801754
2,3,5,5-tetramethylheptane	38,7	37,18731018	-3,908759213
heptane, 3-ethyl-2,2-dimethyl-	39,1	37,5711428	-3,910120719
C heptane, 4-ethyl-	35,5	34,11115814	-3,912230606
octane, 4-ethyl-4-methyl-	39,5	37,95441341	-3,912877442
hexane, 2,5-dimethyl-3-(1-methylethyl)-	38,5	36,99312855	-3,913951831
heptane, 3,5-diethyl-	39,4	37,85640879	-3,917744189
heptane, 4-ethyl-2,5-dimethyl-	39	37,47083963	-3,920924035
heptane, 2,2,3,5-tetramethyl-	38,9	37,37291118	-3,925678207
heptane, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	39,1	37,56484906	-3,926217248
heptane, 5-ethyl-2,4-dimethyl-	39,1	37,56484906	-3,926217248
2,2,4,4-tetramethylheptane	38,8	37,27657062	-3,926364388
heptane, 5-ethyl-2,5-dimethyl-	39,3	37,75605533	-3,928612385
octane, 4-ethyl-5-methyl-	39,5	37,94810499	-3,928848132
heptane, 2,3,3,6-tetramethyl-	39	37,46690559	-3,931011303
octane, 2,3-dimethyl-	37,8	36,31382637	-3,931676264
heptane, 2,3,4,6-tetramethyl-	38,9	37,36661602	-3,94186113
3,4-dimethylhexane	33,24	31,92880932	-3,944616958
heptane, 5-ethyl-2,3-dimethyl-	39,3	37,74974536	-3,944668296
octane, 4-ethyl-3-methyl-	39,7	38,13388676	-3,94486963
heptane, 2,3,5,6-tetramethyl-	39	37,46060436	-3,947168315
octane, 3-ethyl-4-methyl-	39,8	38,2279779	-3,94980427
2,3,3-trimethyloctane	39,7	38,12993034	-3,954835405

CHAPITRE IV : AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DE PRÉDICTION DU MODÈLE DE BELGHIT ET AL

2,3,4-trimethyloctane	39,5	37,93783602	-3,954845531
2,3-dimethylpentane	30,46	29,25522896	-3,955256201
heptane, 2,2-dimethyl-	34,6	33,23144537	-3,955360213
2,2-dimethylpentane	29,23	28,0702549	-3,967653437
hexane, 4-ethyl-2,2,5-trimethyl-	38,1	36,57983084	-3,989945315
heptane, 2,2,4,5-tetramethyl-	38,4	36,85829196	-4,014864694
octane, 3,5,5-trimethyl-	38,8	37,24185985	-4,01582512
2,2-dimethylbutane	26,31	25,25122419	-4,024233393
heptane, 2-methyl-4-(1-methylethyl)-	38,7	37,14159175	-4,026894701
octane, 4-(1-methylethyl)-	39,3	37,71250488	-4,039427796
heptane, 2,2,3,6-tetramethyl-	38,8	37,23155565	-4,042382336
heptane, 3-ethyl-2,6-dimethyl-	39,1	37,51499299	-4,053726358
2,2,3-trimethyloctane	39,4	37,80252659	-4,054501029
octane, 3-ethyl-5-methyl-	39,5	37,89813332	-4,055358679
2,3,5-trimethyloctane	39,2	37,60816951	-4,060792065
octane, 3-ethyl-2-methyl-	39,7	38,08619308	-4,065004833
octane, 3-ethyl-6-methyl-	39,7	38,08619308	-4,065004833
2,5,6-trimethyloctane	39,3	37,70215286	-4,065768795
2,3,6-trimethyloctane	39,5	37,88775649	-4,081629132
octane, 5-ethyl-3-methyl-	39,1	37,50224768	-4,086323074
C octane, 2,2-dimethyl-	37,8	36,25512003	-4,086984055
heptane, 2-methyl-3-(1-methylethyl)-	39,4	37,78925636	-4,088181832
heptane, 3-ethyl-5-methyl-	37,3	35,77424879	-4,090485819
heptane, 2,4,4,6-tetramethyl-	37,9	36,34715011	-4,097229249
heptane, 2,2,5,5-tetramethyl-	38,1	36,53872041	-4,09784669
nonane, 4,5-dimethyl-	39,7	38,0725933	-4,09926121
2,2,4-trimethyloctane	38,6	37,0154767	-4,10498264
ethylcyclopentane	32,28	30,95080121	-4,117716191
I 2,2,6-trimethylheptane	36,3	34,80090345	-4,129742572
C octane, 3,6-dimethyl-	37,4	35,85304328	-4,13624791
heptane, 2,2,5,6-tetramethyl-	38,4	36,81145038	-4,136847959
heptane, 4-ethyl-2,6-dimethyl-	38,5	36,90689513	-4,137934716
3-methyl-1-pentene	26,9	25,78680871	-4,138257585
heptane, 2-methyl-4-propyl-	38,9	37,28961655	-4,139803204
nonane, 5,5-dimethyl-	39,2	37,57700804	-4,140285601
4,4-dimethylnonane	39,3	37,67096174	-4,145135513
octane, 4-ethyl-2-methyl-	39,1	37,47745638	-4,149727925
octane, 2,6,6-trimethyl-	39,1	37,47344571	-4,159985398
octane, 5-ethyl-2-methyl-	39,3	37,66293118	-4,165569512
heptane, 2,2,4,6-tetramethyl-	37,7	36,12884896	-4,167509377
2-methylpropane	21,3	19,35847546	-1
4,6-dimethylnonane	39,4	37,75688856	-4,170333612
nonane, 5-ethyl-	39,8	38,14009231	-4,170622339
3,5-dimethylnonane	39,5	37,85005187	-4,177083874
nonane, 3,3-dimethyl-	39,7	38,04124771	-4,178217368
3,3-dimethyl-1-butene	25,6	24,52897082	-4,183707738

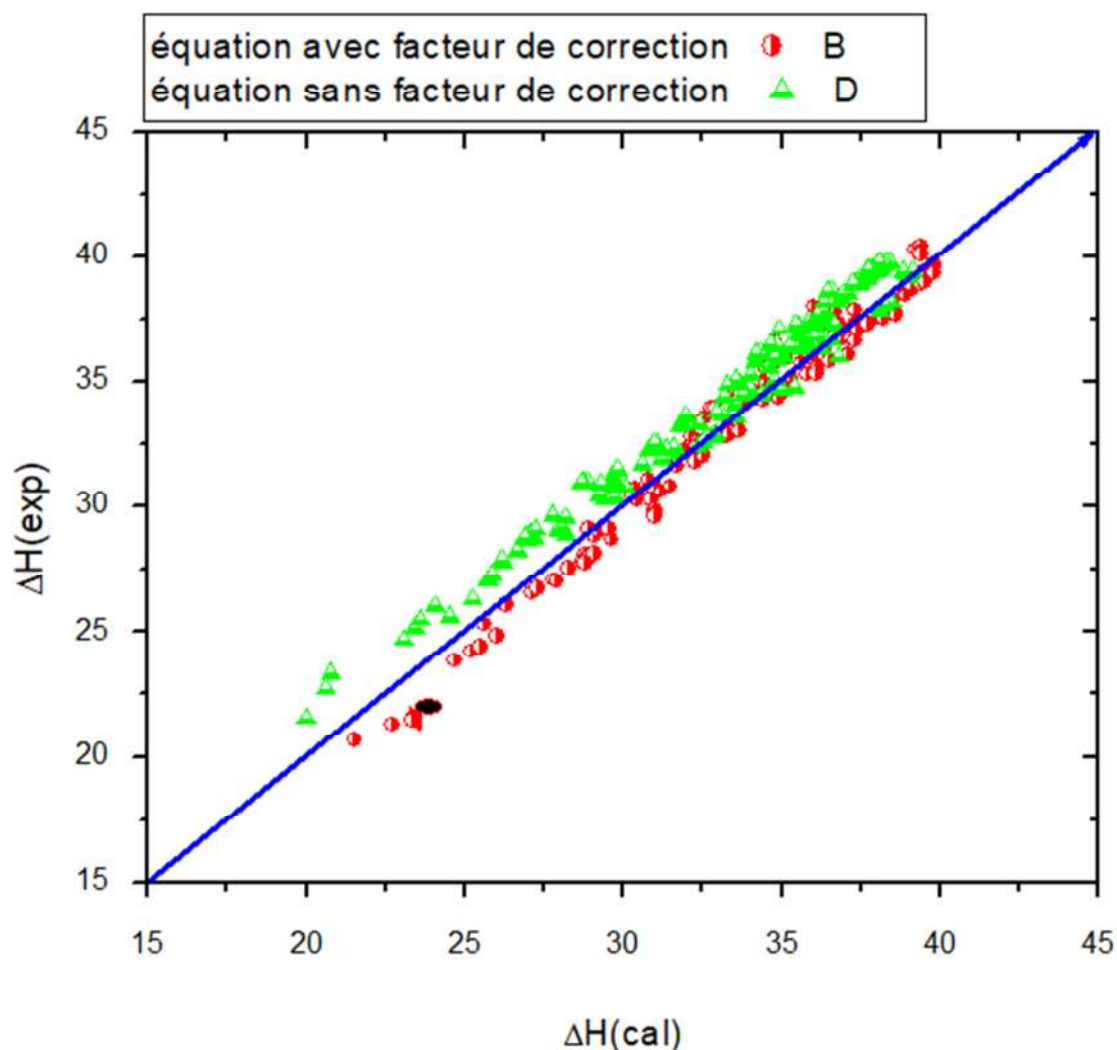
CHAPITRE IV : AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DE PRÉDICTION DU MODÈLE DE BELGHIT ET AL

nonane, 3,6-dimethyl-	39,7	38,0355999	-4,192443579
octane, 6-ethyl-2-methyl-	39,7	38,0355999	-4,192443579
heptane, 3-ethyl-	35,8	34,29488953	-4,204219194
octane, 4-propyl-	39,5	37,83714841	-4,209750872
3-ethyl-3-methylhexane	34,9	33,43020811	-4,211438091
1,3-dimethylbenzene	36,4	34,85978056	-4,231372092
2,2,5-trimethyloctane	38,6	36,96062959	-4,247073599
2,2,6-trimethyloctane	38,9	37,23893173	-4,270098372
nonane, 2,6-dimethyl-	39,4	37,71162438	-4,285217303
nonane, 2,5-dimethyl-	39,4	37,70918744	-4,291402435
1,3,5-trimethylbenzene	39	37,31992972	-4,307872513
nonane, 2,7-dimethyl-	39,8	38,08168663	-4,317370275
heptane, 2,2,6,6-tetramethyl-	37,8	36,16620167	-4,322217797
2-ethyl-1-pentene	31	29,6595174	-4,324137403
2,3-dimethylhexane	33,17	31,72508434	-4,356091819
heptane, 2,5-dimethyl-	35,1	33,56865444	-4,362807856
heptane, 3,5-dimethyl-	35,1	33,56501768	-4,373168994
octane, 3-ethyl-	38,2	36,52717029	-4,379135361
2,2,7-trimethyloctane	38,8	37,09879656	-4,384544949
2-methylheptane	33,26	31,79897145	-4,392749686
2,3-dimethylbutane	27,28	26,08081102	-4,395854028
2,4-dimethylhexane	32,51	31,07414962	-4,416642194
nonane, 2,4-dimethyl-	39,3	37,55817038	-4,432136439
nonane, 2,2-dimethyl-	39,5	37,74152783	-4,45182827
nonane, 2,8-dimethyl-	39,8	38,01926083	-4,474219017
4-methylheptane	33,35	31,85721625	-4,476113184
C octane, 3,4-dimethyl-	37,4	35,71906902	-4,494467869
C octane, 2,5-dimethyl-	37,2	35,52732184	-4,496446656
butylcyclohexane	38,66	36,91193122	-4,52164714
2,2-dimethylhexane	32,26	30,80039075	-4,524517214
C octane, 4,4-dimethyl-	37,7	35,98684935	-4,544166179
heptane, 2,3-dimethyl-	35,8	34,17221666	-4,546880844
1-nonene	36,31	34,65694	-4,552630143
heptane, 2,4-dimethyl-	34,9	33,29675921	-4,59381314
heptane, 4-propyl-	37,4	35,67321184	-4,617080648
2,4-dimethylpentane	29,55	28,17825415	-4,642117935
1-octene	33,76	32,18650426	-4,660828606
3-ethylhexane	33,59	32,00190783	-4,7278719
heptane, 2,6-dimethyl-	35,1	33,43072538	-4,755768137
2,5-dimethylhexane	32,54	30,99159182	-4,758476269
trans-3,4-dimethyl-2-pentene	31	29,50402653	-4,825720876
C octane, 4-ethyl-	38,2	36,34987616	-4,843256135
2,6-dimethyloctane	37,7	35,87331632	-4,845314803
octane, 3-methyl-	36,1	34,33842428	-4,879711127
1-heptene	31,09	29,55033767	-4,952275112
2,4-dimethyloctane	37,3	35,45145495	-4,955884864

C nonane, 4-methyl-	38,3	36,39230289	-4,980932413
3-methylheptane	33,66	31,97641954	-5,001724494
2-methyl-1-hexene	31	29,4468507	-5,010159042
(E)-3-methyl-3-hexene	31,2	29,63682341	-5,010181387
2-methylhexane	30,62	29,08359665	-5,017646487
heptane, 2,4,6-trimethyl-	36,5	34,6663177	-5,023787118
octane, 2,7-dimethyl-	37,7	35,80020847	-5,039234815
4-methyl-1-pentene	27,1	25,73157508	-5,049538465
3-ethylpentane	31,12	29,54466553	-5,062128771
3-methylhexane	30,89	29,31279319	-5,105881533
2,3-dimethyl-1-butene	27,4	25,99485237	-5,128276016
cyclopentane	27,3	25,88441999	-5,185274757
trans-4,4-dimethyl-2-pentene	29,5	27,96803801	-5,193091493
2,2,5-trimethylhexane	36,1	34,20331137	-5,253985125
3-methylpentane	28,06	26,57344872	-5,297759376
(Z)-3-methyl-3-hexene	31,5	29,82889226	-5,305103951
octane	34,41	32,56297295	-5,367704315
2-methylnonane	38,6	36,4666018	-5,526938348
cis-3,4-dimethyl-2-pentene	31	29,27694478	-5,558242638
cis-3-methyl-2-pentene	28,8	27,18876844	-5,59455404
2,4-dimethyl-2-pentene	30,3	28,60362244	-5,598605802
2-methylpentane	27,79	26,22043602	-5,647945224
2-methyl-1-pentene	28,2	26,58954828	-5,710821711
1-hexene	28,28	26,66206343	-5,721133558
cis-4-methyl-2-pentene	27,6	25,998104	-5,803971013
nonane	37,1	34,92342586	-5,866776665
heptane	31,77	29,87618657	-5,961011733

Les remarque distinguer a partir la comparaison du modèle de belghit avec et sans facteur de correction (Figures IV.3 et IV.4)

L'enthalpie de vaporisations prédite à partir de du modèle du Belghit et al avec et sans facteur de correction sont comparées aux données expérimentales correspondantes sont présentées dans les Figures IV.3 et IV.4. Une alliance étroite de points autour de la ligne à 45° pour les données illustre une bonne corrélation et la capacité des modèles améliorés du belghit et al à caractériser les composés purs. On peut conclure qu'il existe un accord remarquable entre les données expérimentales de la littérature et les valeurs calculées par les modèles améliorés du belghit et al pour l'enthalpie de vaporisation.



LaFigureIV-3 : comparaison graphique entre l'équation avec facteur de correction (F)

Et sans facteur (F) de composes ($\Delta H_{vap} \leq 40$)

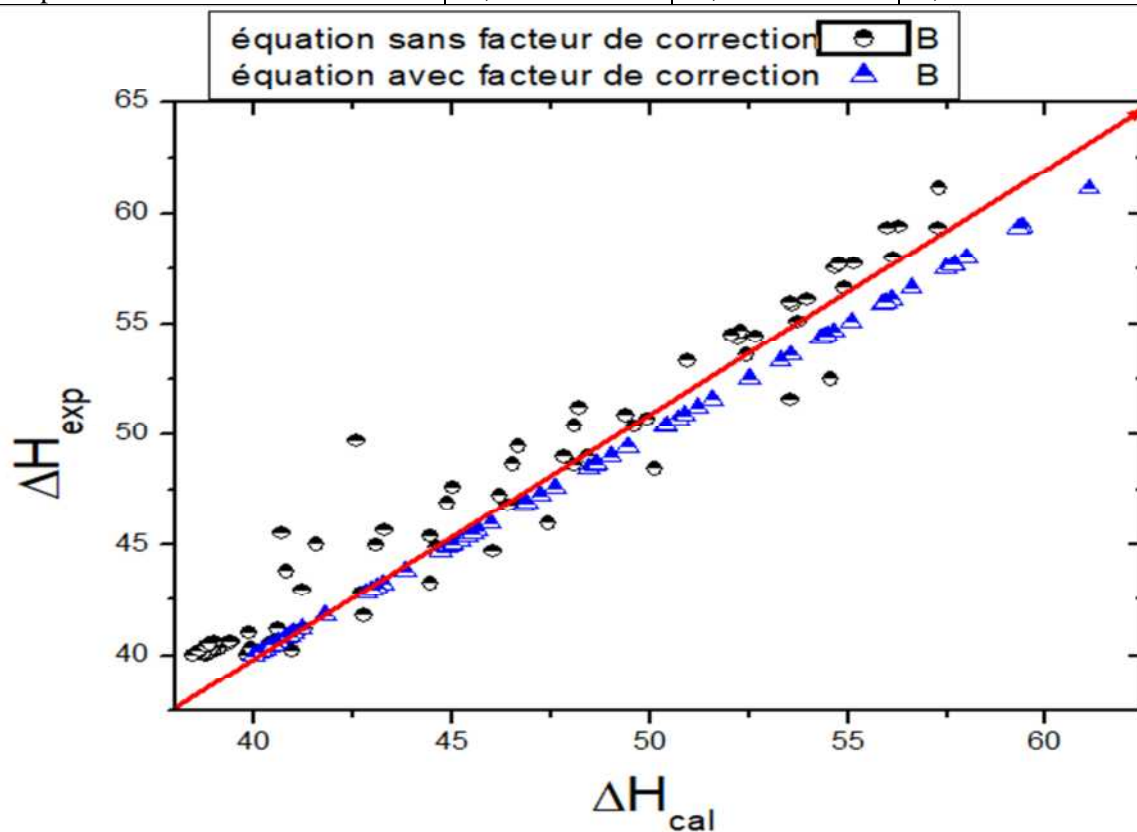
Tableau IV-6 : Résultats de l'étude thermodynamique ($\Delta H_{vap} - \Delta H_{cal}$ - facteur de correction l'erreur maximale (E)), de chaque compose a($\Delta H_{vap} > 40$):

les composés hydrocarbures	facteur de correction(F) :0.973		E= $100 \times \frac{ \Delta H_{cal} - \Delta H_{exp} }{\Delta H_{exp}}$
	ENTHALPY ΔH (Kjoul-1)	ΔH_{cal} (Kjoul-1)	
cycloeicosane	52,51	54,5031834	3,795816801
cyclononadecane	51,59	53,4904794	3,68381356
cyclohexadecane	48,45	50,07664	3,357358103
TSIC cyclotetradecane	45,98	47,394411	3,076143881
TSIC cyclotridecane	44,73	45,9989555	2,836922752
cyclododecane	43,26	44,4168432	2,67416356
cycloundecane	41,8	42,7275543	2,219029531
cyclodecane	40,2	40,921845	1,795634226
2,4,5-trimethylindan	43,1	43,1817076	0,189576912
I pentylbenzene	41,2	41,2130293	0,031624623
heptylbenzene	45,2	45,118108	-0,181177039
pentylcyclohexane	40,8	40,6959143	-0,25511203

CHAPITRE IV : AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DE PRÉDICTION DU MODÈLE DE BELGHIT ET AL

n-hexylcyclohexane	42,84	42,6756225	-0,383700972
1-ethyl-2,6-dimethylbenzene	40,2	40,0390403	-0,400397195
octylbenzene	46,9	46,707076	-0,41135189
1-ethyl-2,3-dimethylbenzene	40,6	40,4152142	-0,455137324
1-ethyl-2,4-dimethylbenzene	40	39,7762169	-0,55945764
n-heptylcyclohexane	44,89	44,5800447	-0,690477438
octylcyclohexane	46,82	46,3700231	-0,961078458
1-ethyl-3,4-dimethylbenzene	40,3	39,8837194	-1,032954318
n-nonylcyclohexane	48,62	48,0367006	-1,19971087
n-nonylbenzene	49	48,3833195	-1,258531545
n-hexylcyclopentane	41,2	40,5665273	-1,537555093
decylbenzene	50,71	49,8805854	-1,63560354
T I decylcyclohexane	50,38	49,5558538	-1,635859954
octylcyclopentane	45,4	44,4096577	-2,181370648
1-dodecylcyclohexene	53,56	52,3855355	-2,19280146
n-nonylcyclopentane	47,24	46,1565521	-2,293496927
n-decylcyclopentane	49,003	47,79263	-2,469991588
tridecylcyclohexane	55,1	53,7001859	-2,540497414
pentane, 2,2,3,3,4,4-hexamethyl-	41	39,838549	-2,832807413
pentane, 3,3-diethyl-2,2-dimethyl-	40,5	39,2865315	-2,996218535
hexane, 3-ethyl-3,4,4-trimethyl-	40,6	39,3822093	-2,999484453
pentane, 3-ethyl-2,2,3,4-tetramethyl-	40,2	38,9927997	-3,002985938
hexane, 2,3,3,4,4-pentamethyl-	40,3	39,0884383	-3,006356679
pentane, 3,3-diethyl-2,4-dimethyl-	40,5	39,2805035	-3,011102383
pentane, 2,3,4-trimethyl-3-(1-methylethyl)-	40,2	38,9867773	-3,017966909
undecylcyclopentane	50,88	49,3387791	-3,029129051
1,2,3-trimethylbenzene	40	38,7652225	-3,086943702
tetradecylcyclohexane	56,61	54,8573816	-3,095951998
hexane, 2,2,3,3,4-pentamethyl-	40	38,7532403	-3,116899168
hexane, 3,3-diethyl-4-methyl-	40,6	39,3329733	-3,120755485
hexane, 3-ethyl-2,3,4-trimethyl-	40,3	39,0392471	-3,128419129
hexane, 2,2,3,4,4-pentamethyl-	40,2	38,9314701	-3,155547135
heptane, 3,3,4,4-tetramethyl-	40	38,7136201	-3,215949856
hexane, 3,3-diethyl-2-methyl-	40,2	38,9054908	-3,220172163
hexane, 3,4-diethyl-3-methyl-	40,2	38,9054908	-3,220172163
heptane, 3,4,4,5-tetramethyl-	40,1	38,7999693	-3,241971769
dodecylbenzene	54,4	52,625754	-3,261481663
pentadecylcyclohexane	57,99	56,0892917	-3,277648398
heptane, 3-ethyl-3,4-dimethyl-	40,1	38,7606834	-3,339941586
heptane, 3,3-diethyl-	40,3	38,8822918	-3,517886432
T I hexadecylcyclohexane	59,33	57,2203083	-3,555860008
octane, 3-ethyl-3-methyl-	40,1	38,6659942	-3,576074437
tridecylbenzene	56,1	53,9355747	-3,85815563
3,4-dimethylnonane	40,1	38,5455675	-3,876390377
cyclopentane, tridecyl-	54,31	52,1813999	-3,919352001

nonane, 4-ethyl-	40	38,4316025	-3,920993729
nonane, 3-ethyl-	40,4	38,8064771	-3,944363525
nonane, 3,7-dimethyl-	40	38,4210452	-3,947387024
nonane, 2,3-dimethyl-	40,2	38,6076259	-3,961129629
decane, 5-methyl-	40,2	38,5699954	-4,05473772
3-methyldecane	40,6	38,9506366	-4,062471535
4-methyldecane	40,4	38,7482835	-4,088407208
I 2-methyldecane	40,5	38,8267886	-4,131386197
1-dodecene	42,97	41,1868804	-4,149684915
1-eicosene	55,86	53,5351528	-4,161917586
T IC 1-tridecene	44,98	43,039198	-4,314811049
1-nonadecene	54,64	52,2515942	-4,371167236
1-tetradecene	46,9	44,8389029	-4,39466326
C cyclopentane, tetradecyl-	55,98	53,5031365	-4,42455076
1-pentadecene	48,66	46,4853664	-4,469037397



LaFigureIV-4 : comparaison graphique entre l'équation avec facteur de correction (F)

Et sans facteur (F) de composés ($\Delta H_{\text{vap}} \geq 40$):

IV-9- Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté comment améliorer les performances prédictive du modèle du Belghit et al pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation des composés purs. Le modèle du belghit et al a donné de bons résultats, mais aussi notre facteur de correction a augmenté la précision de ce modèle, réalisant ainsi l'objectif principal de ce travail qui est de fournir un facteur de correction dans le but d'améliorer la performance du prédiction de l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures en utilisant le modèle du Belghit multiplié par notre facteur de correction. La comparaison entre l'amélioration proposée et l'autre, existant montre que nous avons améliorer un peu le modèle de belghit et al aussi les résultats sont positivement comparables à ceux obtenus expérimentalement.

Conclusion général :

L'objectif de ce travail était de l'amélioration des performances prédictive du modèle de belghit et caractériser les fractions pétroliers, Afin de mieux exploiter les hydrocarbures dans différentes industries, faute de coûts et de temps.

Dans cette mémoire Il a été conclu que nous pouvons améliorer le modèle de belghit et c'est notre objectif, qui a été réalisé uniquement par l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}) et ceci en utilisant les algorithmes génétiques et le modèle de belghit pour calculer le facteur de correction (F) de l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}) pour l'amélioration des performances prédictive du modèle de belghit par les étapes suivantes :

- 1/ division des propriétés des composés d'hydrocarbures pour l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}) ($\Delta H_{vap} > 40 \text{ kJoul} \cdot \text{mol}^{-1}$) et ($\Delta H_{vap} < 40 \text{ kJoul} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- 2/ calcule le facteur de correction (F) de chaque enthalpie.
- 3/ comparaisons des résultats avec le modèle de belghit.

- D'Après ses résultats, il est opportun de recommander pour les travaux futurs :

- La base des données doit être plus large et plus précise.
- L'étude devrait être entreprise sur d'autres propriétés la température d'ébullition normale la température critique (T_c), la pression critique (P_c) et le volume critique (V_c) et en calcule de chaque propriété votre facteur de correction (F).

Bibliographie

1. Armentano, Vinicius A., and Renata Mazzini. "A genetic algorithm for scheduling on a single machine with set-up times and due dates." *Production Planning & Control* 11, no. 7 (2000): 713-720
2. Arnaud, Paul. "Cours de chimie organique." (1966)
3. Beasley, John E., and Paul C. Chu. "A genetic algorithm for the set covering problem." *European journal of operational research* 94, no. 2 (1996): 392-404
4. Belghit, Chafik, Yasmina Lahiouel, and Tareq A. Albahri. "New empirical correlation for estimation of vaporization enthalpy of algerian saharan blend petroleum fractions." *Petroleum Science and Technology* 36, no. 15 (2018): 1181-1186
5. Boisson, Jean-Charles, Laetitia Jourdan, El-Ghazali Talbi, and Christian Rolando. "Protein sequencing with an adaptive genetic algorithm from tandem mass spectrometry." *arXiv preprint arXiv:0804.1201* (2008)
6. Cox, Graham A., Thomas V. Mortimer-Jones, Robert P. Taylor, and Roy L. Johnston. "Development and optimisation of a novel genetic algorithm for studying model protein folding." *Theoretical Chemistry Accounts* 112, no. 3 (2004): 163-178
7. Elliott, Lionel, Derek B. Ingham, Adrian G. Kyne, Nicolae S. Mera, Mohamed Pourkashanian, and Sean Whittaker. "Reaction mechanism reduction and optimisation for modelling aviation fuel oxidation using standard and hybrid genetic algorithms." *Computers & chemical engineering* 30, no. 5 (2006): 889-900
8. Gutiérrez, F., and F. Méndez. "Entropy generation minimization for the thermal decomposition of methane gas in hydrogen using genetic algorithms." *Energy conversion and management* 55 (2012): 1-13.
9. Hennessy, Margaret H., and Anne Myers Kelley. "Using real-valued multiobjective genetic algorithms to model molecular absorption spectra and Raman excitation profiles in solution." *Physical Chemistry Chemical Physics* 6, no. 6 (2004): 1085-1095
10. Holland, John Henry. *Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence*. MIT press, 1992

11. John, George H. "Enhancements to the data mining process." PhD diss., stanford university, 1997
12. Lefebvre, Gilles. Chimie des hydrocarbures. Editions Technip, 1978
13. Normand, Xavier. L'industrie du raffinage du pétrole: leçons sommaires. Vol. 1. Editions Technip, 1985
14. Riazi, Mohammad R., and Yousef A. Roomi. "Use of the refractive index in the estimation of thermophysical properties of hydrocarbons and petroleum mixtures." *Industrial & engineering chemistry research* 40, no. 8 (2001): 1975-1984
15. Schneider, Donald F. "Select the right hydrocarbon molecular weight correlation." *Chemical engineering progress* 94 (1998):
16. Speight, James G. *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press, 2014.
17. Wauquier, Jean-Pierre. *Petroleum refining: crude oil, petroleum products, process flowsheets*. Vol. 1. Editions Technip, 1995
18. Whitson, Curtis H. "Characterizing hydrocarbon plus fractions." *Society of Petroleum Engineers Journal* 23, no. 04 (1983)
19. Whitson, Curtis H. "Characterizing hydrocarbon plus fractions." *Society of Petroleum Engineers Journal* 23, no. 04 (1983)
20. Wuithier, Pierre. *Le pétrole: raffinage et génie chimique*. 2 (1965). Editions Technip, 1965
21. Yu, Haibin, Xinhe Xu, Jinsong Xue, and Haobo Wang. "Genetic algorithm for single machine scheduling with general early-tardy penalty weights." In *American Control Conference, 1999. Proceedings of the 1999*, vol. 2, 1999
22. Zinflou, Arnaud, Caroline Gagné, and Marc Gravel. "Crossover operators for the car sequencing problem." In *European Conference on Evolutionary Computation in Combinatorial Optimization*, pp. 229-239. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007