


Direction

TITRE :	<p align="center">Analyse statistique d'incertitudes sur les paramètres lors de régressions d'un modèle thermodynamique</p> <p align="center"><u>RAPPORT DE STAGE</u></p>				
Auteur	BABE Wilfried Stéphane	Ecole :	Université Paris 13 Institut Galilée 	Entreprise de stage :	IFP Energies Nouvelles 
Directeur du stage	Mr. J.C DE-HEMPTINNE	Poste	Ingénieur de recherche et chef de projet au département Thermodynamique et Modélisation moléculaire à IFP Energies Nouvelles et Professeur à l'IFP School.		
Maitre de stage	Mr. LUGO RAFAEL	Poste	Ingénieur de recherche et chef de projet département thermodynamique et Modélisation moléculaire à IFP Energies Nouvelles		
Encadrant du stage	Mme. JABER MONA	Poste	Doctorant en génie de procédé à IFP Energies Nouvelles		
Intervenante Mathématiques dans le stage	Mme. SINOQUET DELPHINE	Poste	Ingénieur de recherche et Chef de projet au département de Mathématique à IFP Energies Nouvelles		
Encadrant du stage (MACS)	Mr. AUDUSSE EMMANUEL	Poste	Responsable des études de la formation MACS de l'Institut Galilée à Université paris 13.		
Directeur de formation (MACS)	Mr. LAFITTE OLIVIER	Poste	Directeur de la formation MACS de l'Institut Galilée à Université paris 13.		

Direction

REMERCIEMENT

Les travaux présentés dans ce rapport ont été effectués dans le Département thermodynamique et Modélisation moléculaire – IFP Énergies Nouvelles.

Je tiens tout particulièrement à remercier le directeur du stage Mr J.C DE-HEMPTINNE ingénieur de recherche et chef de projet et Professeur à IFPEN, puis directeur de formation à IFP School. Il m'a détaillé la structuration des tâches à faire à chaque niveau de l'évolution de mon travail, puis il m'a explicité la structure du code Carnot. Je le remercie également pour ces explications sur les calculs thermodynamique, pour sa disponibilité, ses analyses sur les résultats et surtout pour son professionnalisme.

C'est en premier lieu à mon Maître de stage Mr. Rafael LUGO, ingénieur de recherche et chef de projet à IFPEN, que j'exprime mon grand remerciement pour m'avoir donné la chance de pouvoir mettre en place mes compétences dans ce stage. Je lui sais gré pour son accueil chaleureux, sa disponibilité, sa pédagogie dans les explications et ses documents à travers lesquels il m'a beaucoup appris en Thermodynamiques. Son expérience en entreprise a été pour moi un plus.

Je remercie également Mme. Mona JABER, la doctorante qui m'a encadré pour la partie Thermodynamique de sorte à ce que je maîtrise cette partie du stage et a facilité mon intégration au sein du département. Elle m'a également aidée lors de la rédaction du rapport, était là pour répondre à mes questions et pour la compréhension du fonctionnement de Carnot et des fichiers d'entrée dont je me suis basée en grande partie. Sa compétence en génie de procédé m'a facilité le travail.

C'est avec honneur que je remercie Mr Pascal MOUGIN, le directeur du département thermodynamique IFPEN pour m'avoir donné le privilège d'intégrer son département et de m'avoir appris le relationnel dans le monde professionnel à travers son expérience en entreprise. Sa discrétion a été un exemple pour moi.

Je souhaite remercier Mme Delphine SINOQUET, ingénieur de recherche et Chef de projet au département de Mathématique à IFPEN, pour sa disponibilité à m'expliquer le logiciel ATOUT / COUGAR, de même que pour son intervention dans le domaine mathématiques dans le but de valider les résultats.

De façon particulière je remercie Leo GANDRILLE qui, par son accueil chaleureux au sein de son bureau, m'a aidé sur certains détails de la thermodynamique, puis sur Excel et dans la rédaction de ce rapport rédaction.

Du plus profond du cœur je remercie l'ensemble du département pour son aimable accueil qui a facilité mon intégration dans mes débuts aux seins du département.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Mr. Emmanuel AUDUSSE et Mr. Olivier LAFFITE qui m'ont encadré et autorisé mon accès à ce stage.

Enfin, je tiens à adresser à mes amis et mes parents un très grand remerciement pour leurs encouragements et leurs conseils durant toute la période du stage.

Résumé

L'IFP Energies Nouvelles qui est une entreprise basée aussi sur l'énergie renouvelable, a mis en place les équations d'état SAFT (PC-SAFT et SAFT-VR) de manière relativement précise et prédictive pour de nombreux systèmes moléculaires dans le cadre de l'étude de la biomasse.

Mon stage a consisté à aider un doctorant à paramétrer l'équation d'état GC-PPC- SAFT hetero, sous la tutelle conjointe de deux responsables dans le département thermodynamique et un responsable du département mathématique appliquées. Mon rôle principal était de faire la régression sur les paramètres de cette équation dans le but de diminuer l'écart entre les données expérimentales des corps que nous avons et les données calculées. Si cet écart est faible alors on valide le modèle pour prédire les valeurs sur des corps pour lesquels nous n'avons pas de données expérimentales. À cet effet, j'ai d'abord étudié les incertitudes sur les données expérimentales Et j'ai fait la régression avec deux différents outils de régression tel que la plateforme CARNOT en langage C++ et COUGAR /ATOUT qui est un logiciel, puis j'ai adapté l'interface existante à la bibliothèque de calcul Carnot et j'ai mis en œuvre le logiciel ATOUT après avoir sélectionné les données expérimentales adaptées, disponibles dans la base de données DIADEM. Sachant que j'ai fait la régression sur différentes bases, j'ai également comparé les résultats de CARNOT et ATOUT puis les différents modèles hetero en fonction des paramètres obtenus et de la fonction objectif.

Mots-clés :

Alcanes, Equation d'état GC-PPC- SAFT, Modèle, Hetero, Pression, Volume liquide, Incertitude, Régressions, Paramètres, Optimisation, Fonction objectif, Sensibilité.

Abstract

IFP New Energies, which is also a company based on renewable energies, has implemented the SAFT (PC-SAFT and SAFT-VR) equations of state in a relatively precise and predictive way for many molecular systems in the framework Of the study of biomass.

My internship consisted in helping a doctoral student to set up the equation of state GC-PPC-SAFT hetero under the joint supervision of two managers in the thermodynamics department and a head of the applied mathematics department. My main role was to do the regression on the parameters of this equation in order to reduce the difference between the experimental data of the bodies that we have and the calculated data. If this difference is small then we validate the model to predict the values on bodies for which we do not have experimental data. So I first study the uncertainties on the experimental data and I have done the regression with two different regression tools such as the CARNOT platform in C ++ and COUGAR / ATOUT which is a software, then I adapt the existing interface to the Carnot computing library and I have implemented the ATOUT software after selecting the appropriate experimental data available in the DIADEM database. Knowing that I have done the regression on different basis I also compare the results of CARNOT and ATOUT then the different hetero models according to the obtained parameters and objective function

Keywords :

Alkanes, Equation Etat GC-PPC- SAFT, Model, Hetero, Pression, Liquid volume, Incertitude, Regressions, Parameters, Optimisation, Objective fonction, Sensibilité

Direction

SOMMAIRE

1- PRESENTATION DE L'ENTREPRISE IFPEN ET DEPARTEMENT DU STAGE

1.1 IFPEN

1.2 Direction et Département

2- INTRODUCTION

2.1 Contexte

2.1.1 *Les alcanes et les propriétés*

2.1.2 *Modèles thermodynamiques*

2.2 Objectifs du travail

2.2.1 *Paramètres nouvelle approches et comparaisons*

2.2.2 *Evaluation nouvel outil*

2.3 Plan du travail

3- ANALYSES DES DONNEES EXPERIMENTALES

3.1 Provenance des données expérimentales

3.2 Cohérence des données expérimentales

3.3 Incertitudes sur les données

3.4 Conclusion de l'analyse des données

4- LES METHODES ET SCENARIOS DE REGRESSION

4.1 Principe de Base lors de la régression

4.2 Les bases et procédures de régression

4.3 Résultats sur chaque scenarios

4.4 Prise en compte de paramètres supplémentaires (distance)

4.5 Résumé sur différents scenarios la régression avec Carnot

5- EVALUATION DE LA PLATEFORME D'OPTIMISATION ATOUT

5.1 Présentation et mode fonctionnement d'ATOUT

5.2 Adaptation et résultats Atout par rapport à Carnot

5.3 Etude de sensibilité sur les paramètres régressés

5.4 Conséquences sur ATOUT

5.4.1 *Avantages*

5.4.2 *Inconvénients*

6- CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Direction

1- PRESENTATION DE L'ENTREPRISE IFPEN ET DEPARTEMENT DU STAGE

1.1 IFPEN

IFPEN : IFP Energies nouvelles est un organisme public de recherche, d'innovation et de formation dans les domaines de l'énergie, du transport et de l'environnement.

IFPEN étant aussi centrée sur l'innovation, elle innove potentiellement par l'industrie autour des trois priorités stratégiques qui sont : mobilité durable, énergie nouvelles, Hydrocarbures responsables.

IFPEN fait partie d'un groupe avec les filiales de la figure ci-dessous (cf. figure 1)



Figure 1 : IFPEN filiales

1.2 Départements et directions

IFPEN est structuré selon le schéma de la figure 2. La direction Chimie et Physico-chimie appliquées est divisée en quatre départements dont le département Thermodynamique et Simulation moléculaire. C'est au sein de ce dernier que j'ai effectué mon stage.

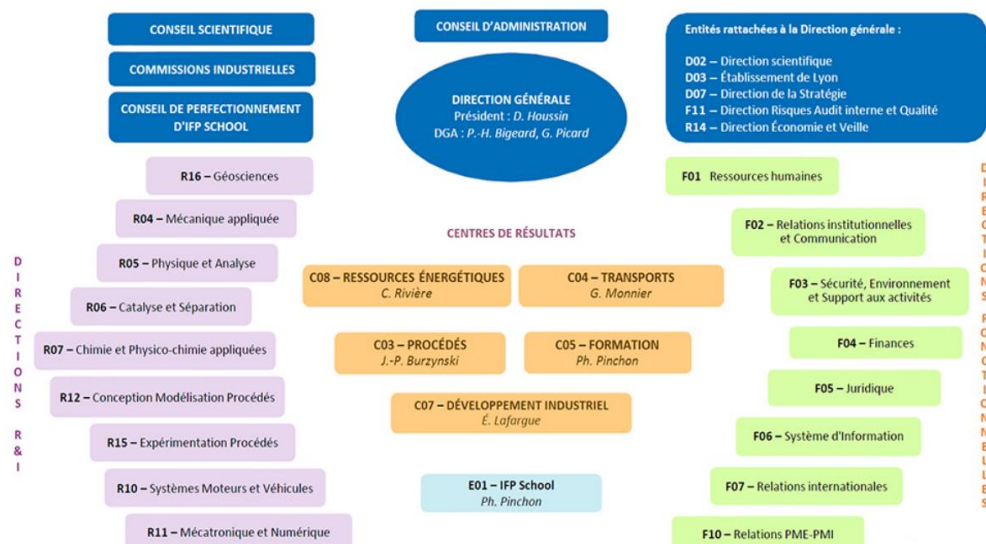


Figure 2 : présentation structure et directions de IFPEN

Direction

Les principales activités du département Thermodynamique et modélisation moléculaire sont :

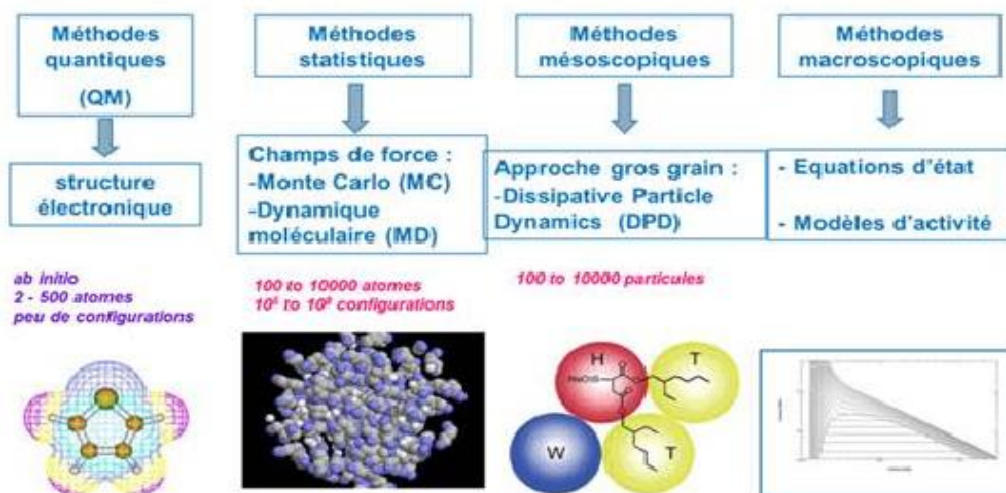


Figure 3 : Domaine d'intervention du département thermodynamique et modélisation moléculaire

Mon stage portait sur l'aspect « équations d'état ».

2- INTRODUCTION

2.1 Contexte

L'industrie pétrolière fait de plus en plus appel à des modèles thermodynamiques aptes à décrire de manière précise le comportement de systèmes souvent complexes. Ainsi, depuis quelques décennies, les équations d'état telles que par exemple, les équations d'état cubiques (Peng-Robinson¹, Soave-Redlich-Kwong²) ont été développées pour restituer le comportement thermodynamique de ces systèmes complexes. Par ailleurs, ces équations nécessitent des paramètres corps purs (T_c , P_c , ω) associés à la volatilité qui ne sont pas eux-mêmes toujours disponibles.

Avant de traiter les mélanges, les propriétés de corps purs sont nécessaires pour les calculs thermodynamiques en génie chimique. En particulier, nous étudierons les volumes (densités liquides) et les pressions de vapeurs car ces deux propriétés sont à la base des calculs nécessaires pour concevoir des unités de séparation par distillation par exemple.

Les propriétés sont calculées à partir d'un modèle. Celui-ci nécessite des paramètres pour caractériser chaque corps pur. L'accès aux paramètres corps purs peut être difficile d'un point de vue expérimental, voire impossible, d'où la nécessité de disposer d'un modèle prédictif. Un modèle prédictif permettrait, rien qu'en connaissant la structure moléculaire des molécules qui nous intéressent, et sans avoir accès aux données expérimentales, de calculer les propriétés requises pour la simulation d'un procédé.

Direction

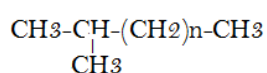
2.1.1 Les alcanes et leurs propriétés

Les familles qui nous intéressent sont les alcanes. Ce sont des hydrocarbures saturés, constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène, liés entre eux par des liaisons simples, d'où le terme saturé. Les différents alcanes sont :

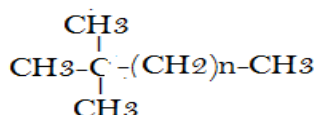
Alcanes linéaires : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$

Les alcanes ramifiés : ce sont des alcanes linéaires auxquels on a remplacé un H par un groupement

Méthyles alcanes : le groupement qui remplace le H est un méthyle (CH_3)



Les quaternaires : 2 groupements méthyles remplacent deux H sur un carbone



Les propriétés que nous cherchons à restituer dans le cas de l'étude des équilibres liquides/vapeur sont :

- La pression de vapeur saturante : c'est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide à une température donnée. Plus une espèce est volatile, plus elle aura tendance à avoir une Pression de vapeur élevée. Cette pression correspond à celle de l'équilibre des phases liquide et vapeur.

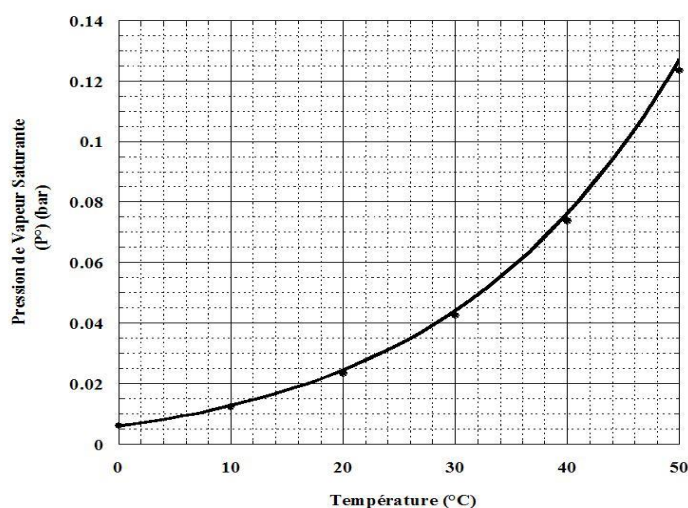


Figure 4 : Courbe représentative de la pression de saturation d'une molécule en fonction de la température

- Le volume molaire liquide : c'est le volume occupé à une Pression P et température T données par une mole d'une substance ou d'un mélange donné en phase liquide. En l'occurrence, nous utiliserons le volume de la phase liquide saturée.

Direction

2.1.2 Modèles thermodynamiques

Les propriétés que nous cherchons à restituer correspondent à un état d'équilibre liquide vapeur. Afin de simuler les équilibres de phase, on a besoin d'un modèle thermodynamique. Ce modèle thermodynamique est une équation mathématique reliant les grandeurs d'état Pression (P) et Température (T) (dans le cas d'une pression de vapeur, seule la température suffit, car la pression est le résultat du calcul) et mettant en jeux des paramètres. Dans l'introduction, on a parlé de la nécessité de disposer d'un modèle prédictif pour faire face aux limites rencontrées avec les équations d'état cubiques notamment le manque de données expérimentales pour certaines molécules.

Pour faire face à ces limites, depuis plusieurs années IFPEN travaille sur une méthode prédictive basée sur l'équation d'état SAFT³ (Statistical Associating Fluid Theory) issue de la thermodynamique statistique. Parmi les méthodes envisageables pour paramétrer ce modèle figurent les méthodes de contribution de groupes. Le modèle complet se nomme alors GC-PC-SAFT³ (GC = Group Contribution, PC = Perturbed Chain, une version de l'équation SAFT). Les paramètres de cette équation ont l'intérêt de présenter un sens physique, lié en grande partie à la structure de la molécule ; pour les alcanes, il s'agit de : le diamètre (σ), l'énergie dispersive (ϵ/k), et la longueur de chaîne (m). Ces paramètres peuvent être déterminés pour une molécule ou, dans le cas de contributions de groupes, pour des groupes fonctionnels (e.g. $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, ...). Dans ce dernier cas, on utilise des règles combinatoires pour obtenir les paramètres des molécules à partir des paramètres des groupes (i.e. on applique la contribution de groupes).

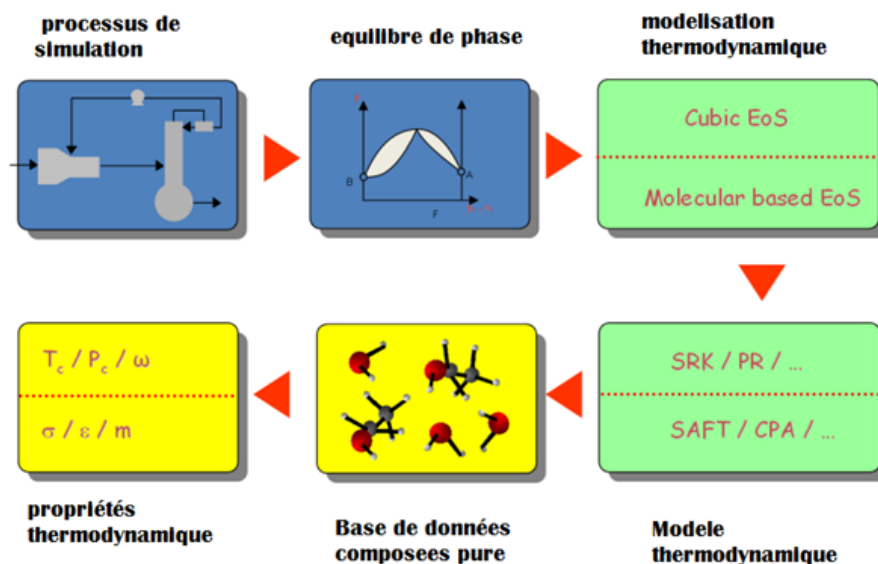


Figure 5 : Construction d'un modèle thermodynamique pour la simulation de procédé

La méthode de contribution de groupe⁴ consiste à déterminer les paramètres d'une molécule en considérant qu'elle résulte de la contribution de chacun des groupes fonctionnels qui composent la molécules, comme présenté à la figure 6.

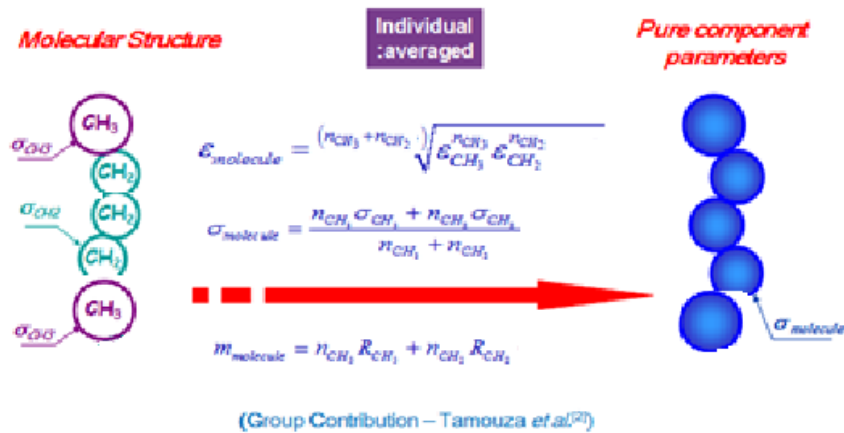


Figure 6 : lien entre la structure moléculaire et les paramètres du modèle, avec le modèle GC-PC-SAFT (homo)

La méthode de contribution de groupe couplée à l'équation d'état SAFT permet de disposer d'un modèle prédictif. Deux approches distinctes existent pour traiter la contribution de groupe avec PC-SAFT :

- **Homo-GC-PC-SAFT⁵**: les chaînes moléculaires sont considérées comme constituées de segments identiques (les segments représentant les différents groupes fonctionnels chimiques) et des règles de mélange basés sur Tamouza et al⁴ sont utilisées pour déterminer les paramètres moléculaires(l'énergie dispersive (ϵ), le diamètre (σ) et la longueur de chaîne (m)) à partir des paramètres des groupes fonctionnels dont est constitué la molécule (ce sont donc des moyennes sur les groupes fonctionnels).
 - paramètres moléculaires (indice i)
 - paramètres de groupes (indice α)

$$m_i = \sum_{\alpha=1}^{n_{\text{groupe}}} n_{i\alpha} m_{\alpha} ; \quad \epsilon_i = \frac{\sum_{\alpha=1}^{n_{\text{groupe}}} n_{\alpha} \sqrt{\prod_{\alpha=1}^{n_{\text{groupes}}} \epsilon_{\alpha}^{n_{\alpha}}} ; \quad \sigma_i = \frac{\sum_{\alpha=1}^{n_{\text{groupe}}} n_{i\alpha} \sigma_{\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^{n_{\text{groupe}}} n_{i\alpha}}$$

Hétéro-GC-PC-SAFT⁶ : L'approche hétérosegmentés de GC est plus physiquement réaliste et conduit à un accord meilleur avec les données expérimentales pour le Calcul de pression de vapeur de diverses familles chimiques⁶. Dans ce modèle les molécules sont modélisées sous la forme de chaînes composées de différents types de segments, il n'y a pas de règles de mélange et les équations mises en œuvre utilisent directement les paramètres de groupe l'énergie dispersive (ϵ), le diamètre (σ) et la longueur de chaîne (m) (approche développée par Sauer et al).

Les paramètres sont alors :

- paramètres moléculaires (indice i)
- paramètres de groupes (indice α)

$$m_i = \sum_{\alpha=1}^{n_{\text{groupe}}} n_{i\alpha} m_{\alpha} ; \quad \sigma_{\alpha} ; \quad \epsilon_{\alpha}$$

Direction

Notons que le modèle hetero-SAFT se décline lui-même en deux versions : celle proposée par Sauer et al. ⁶ (hetero_old) et une modification mise en place dans le cadre de la Thèse de M. Jaber (hetero_new).

2.2 Objectifs du travail

Un travail réalisé préalablement par Sauer et al.⁶ fait la comparaison entre les méthodes hétéro et homo sur des molécules appartenant à plusieurs familles (dont les alcanes linéaires et branchés notamment). Cette comparaison montre que l'approche hétéro permet de calculer des pressions de vapeurs à l'équilibre plus proches des valeurs expérimentales. Nous décidons donc de travailler avec l'approche hétéro dans le cadre de ce stage.

2.2.1 Paramètres nouvelle approches et comparaisons

Afin de permettre une comparaison objective entre deux modèles (hetero_old et hetero_new), il faut qu'ils soient paramétrés de manière identique. L'objectif général de ce travail était donc de travailler le paramétrage de deux versions différentes du modèle GC-PPC-SAFT hétérosegmenté afin de sélectionner celui qui restitue au mieux le comportement réels des alcanes linéaires et ramifiés.

2.2.2 Evaluation nouvel outil

Les résultats obtenu précédemment se sont dérouler en utilisant la plateforme Carnot. Cependant dans la 2ème partie du stage l'objectif consistait aussi à évaluer un nouveau logiciel appelé ATOUT en utilisant le modèle heterosegement. ATOUT étant un nouveau logiciel sur lequel nous somme amené à faire un bêta-testeurs, nous dans le but de faire un retour au département mathématique à la fin.

Le but de ce test était d'observer la régression avec ce nouveau logiciel ATOUT en comparaison avec les résultats fournis par Carnot c'est-à-dire :

- Calibrage /régression des paramètres avec ATOUT sur le modèle heterosegement puis comparer à Carnot
- Etudier la sensibilité des paramètres avec ATOUT.

2.3 Plan du travail

Pour répondre aux différents objectifs nous suivrons une méthodologie simple structurée de la manière suivante :

- En premier nous analyserons les données expérimentales issues de la base de données DIPPR.
- En second plan nous ferons la régression en utilisant plusieurs scenarios avec Carnot.
- Enfin on évaluera le nouveau logiciel ATOUT.

Direction

3- ANALYSES DES DONNEES EXPERIMENTALES

Ce chapitre consistera à étudier les données de chaque molécule et observer s'il y a des molécules avec une donnée expérimentales moins bonne dans le but d'extraire ces molécules de notre travail ou de mieux comprendre les résultats sur chaque molécule, donc pour cela nous procéderons en deux grandes étapes.

3.1 Provenance des données expérimentales

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé une base de données expérimentale DIPPR intégrée dans le logiciel DIADEM. Cette base de données DIPPR contient les propriétés actualisées et contrôlées rigoureusement pour de nombreux composés chimiques dont toutes les substances d'importance industrielle. Pour chacun de ces composés chimiques, elle propose une liste de propriétés intrinsèques constantes (masse molaire, température critique, pression critique...) et les coefficients des corrélations qui permettent d'atteindre 15 propriétés dépendantes de la température (pression de vapeur, densité liquide, enthalpie de vaporisation...). Dans ce travail, nous nous intéressons à deux propriétés, dont voici les corrélations :

La pression de vapeur :
$$P^{\sigma} = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E\right)$$

Le volume molaire à saturation :
$$V^{liq} = \frac{A}{B \left(1 + \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^D\right)}$$

Dans le tableau 1 (cf. Annexe) nous distinguerons les familles sur lesquelles nous ferons le travail. Ces familles sont les suivantes :

- Les n-alcanes
- Les méthyles alcanes
- Les diméthyles quaternaires
- Les diméthyles non quaternaires
- Les multi méthyles
- Les branchés éthyles

Nous verrons que dans notre procédure de régression, nous prendrons tantôt l'ensemble de ces molécules, tantôt une sélection d'entre elle, comme base d'apprentissage. Les résultats seront ensuite analysés par famille.

3.1 Cohérence sur les tendances des données expérimentales

L'utilisation de méthode par contribution de groupes implique qu'on utilise des données de plusieurs composés chimiques simultanément dans la régression. Si ces données ne sont pas cohérentes entre elles, il sera impossible de trouver des paramètres qui puissent avoir un sens et permettre une extrapolation vers des nouveaux corps (non inclus dans la base). C'est pourquoi dans un premier temps, nous avons fait un test qui permet d'évaluer cette cohérence.

Direction

Le test est basé sur une procédure proposée par Rozmus et al. Il fait appel à la relation de Clausius-Clapeyron, qui dit que la pente de la courbe de pression de vapeur est liée à l'enthalpie de vaporisation :

$$\frac{d \ln P^\sigma}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h^{vap}}{R}$$

Où P^σ est la pression de vapeur, T la température (en unités absolues), Δh^{vap} l'enthalpie de vaporisation et R la constante des gaz parfaits.

L'idée consiste à dire qu'une courbe est définie à partir d'un point de cette courbe (par exemple, la température d'ébullition, T_b , qui n'est rien d'autre que la température qui donne une pression de vapeur égale à une atmosphère) et sa pente (donc l'enthalpie de vaporisation). Ainsi, il est possible de comparer le comportement des différents corps qui nous intéressent en portant sur un graphe les T_b et Δh^{vap} . Deux exemples réels graphiques sont présentés dans les figures 8 et 9.

L'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition est calculée également à partir de la corrélation fournie par la base de données DIPPR :

$$\Delta h^{vap} = A(1 - T_r)^{B+CT_r + DT_r^2 + ET_r^3}$$

$$T_r = \frac{T_b}{T_c} \quad \text{avec } T_c = \text{temperature critique et } T_r = \text{temperature reduite}$$

A, B, C, D, E = les coefficients de corrélations

On fait l'hypothèse que les corrélations fournies dans la DIPPR valident la loi de Clausius Clapeyron. Cette hypothèse se base sur les rapports et travaux réalisés antérieurement par ce consortium américain⁷.

Le tableau 2 suivant représente les données expérimentales de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température d'ébullition sur les molécules issues de la DIPPR puis les résultats à l'échelle des molécules mères.

Les molécules mères sont les n-alcane du tableau 1 (cf. Annexe) à partir des quels on peut construire un alcane ramifié. Donc chaque alcane ramifié du tableau 2 suivant a été formé d'un n-alcane et ce n-alcane représente pour l'alcane ramifié sa molécule mère.

Direction

	Δh_{exp}	$T_{b \text{ exp}}$	Δh_{graf}	$T_{b \text{ graf}}$
pentane	2.58E+04	309.22	0.00E+00	0
2_méthyl-butane_exp	24715.4	300.994	-1.04E+03	-8.226
hexane	2.88E+04	341.88	0.00E+00	0.00E+00
2-méthylpentane_exp	27861.9	333.41	-9.38E+02	-9.38E+02
3-méthylpentane_exp	28059.6	336.42	-7.40E+02	-7.40E+02
2,2-diméthylbutane_exp	26201.7	322.88	-2.60E+03	-2.60E+03
heptane	3.17E+04	371.58	0.00E+00	0
2-méthylhexane_exp	30826.78	363.199	-8.73E+02	-8.381
3-méthylhexane_exp	30956	365	-7.44E+02	-6.58
2,2-diméthylpentane_exp	29159.2	352.34	-2.54E+03	-19.24
3,3-diméthylpentane_exp	29679.7	359.21	-2.02E+03	-12.37
2,2,3-triméthylbutane_exp	28957	354.03	-2.74E+03	-17.55
3-éthylpentane_exp	31095.80	366.62	-6.04E+02	-4.96
octane	3.46E+04	398.83	0.00E+00	0
2-méthylheptane_exp	33621.27	390.8	-9.79E+02	-8.03
3-méthylheptane_exp	33704.5	392.08	-8.96E+02	-6.75
4-méthylheptane_exp	33610.8	390.86	-9.89E+02	-7.97
2,2-diméthylhexane_exp	32033.4	379.99	-2.57E+03	-18.84
3,3-diméthylhexane_exp	32300	385.12	-2.30E+03	-13.71
2,2,3-triméthylpentane_exp	31869.4	382.995	-2.73E+03	-15.835
2,2,4-triméthylpentane_exp	30727.5	372.388	-3.87E+03	-26.442
3-éthylhexane_exp	33579.60	391.69	-1.02E+03	-7.14
3-éthyl-2-méthylpentane_exp	32912.10	388.80	-1.69E+03	-10.03
3-éthyl-3-méthylpentane_exp	32713.00	391.42	-1.89E+03	-7.41
nonane	3.73E+04	423.97	0.00E+00	0
2-méthyl-octane_exp	37070	416.45	-2.30E+02	-7.52
3-méthyl-octane_exp	36091.8	417.38	-1.21E+03	-6.59
4-méthyl-octane_exp	35923.4	415.59	-1.38E+03	-8.38
2,2-diméthylheptane_exp	34371.8	405.84	-2.93E+03	-18.13
2,2,5-triméthylhexane_exp	33398.6	397.24	-3.90E+03	-26.73
2,4,4-triméthylhexane_exp	33744.2	403.81	-3.56E+03	-20.16
2,2,3,4-tetraméthylpentane_exp	33786.8	406.18	-3.51E+03	-17.79
2,2,4,4-tetraméthylpentane_exp	32507	395.44	-4.79E+03	-28.53
3-éthylheptane_exp	36043.50	416.35	-1.26E+03	-7.62
3,3-diéthylpentane_exp	35140.30	419.34	-2.16E+03	-4.63
décane	3.94E+04	447.305	0.00E+00	0
2-méthyl-nonane_exp	38584.3	440.15	-8.16E+02	-7.155
3-méthyl-nonane_exp	38779.3	440.95	-6.21E+02	-6.355
4-méthyl-nonane_exp	39237.8	438.85	-1.62E+02	-8.455
5-méthyl-nonane_exp	3.79E+04	438.3	-1.50E+03	-9.005
2,2-diméthyl-octane_exp	37375.6	430.05	-2.02E+03	-17.255
3,3,5-triméthylheptane_exp	36144.7	428.83	-3.26E+03	-18.475

Tableau 2 : les données expérimentales de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température d'ébullition

Direction

Zoom des molécules: résultats graphiques des isomères de mêmes molécules mères avec des données expérimentales

Initialement nous construisons en sur un graphique un ensemble de molécules du tableau 2 sous forme de point nuages. Dans toutes les figures suivantes la température d'ébullition en fonction de l'enthalpie de vaporisation en utilisant les données expérimentales (voir tableau 2).

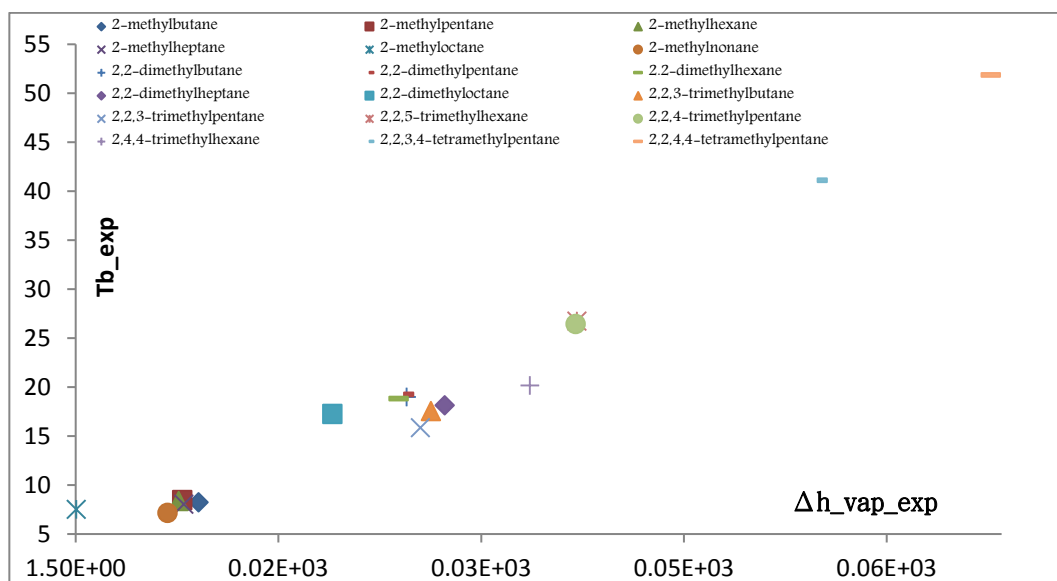


Figure 7 : courbe des molécules de même branchement tel qu'on a $T_b = f(\Delta h_{vap})$

Nous constatons que la figure 7 ne nous aide pas véritablement à la description de la cohérence des données expérimentales car certaines molécules sont confondues d'autres.

Dans cette optique nous allons opter pour le zoom de chaque isomère et sa molécule mère en utilisant les données représentées dans le tableau 2.

Ici, un isomère est un alcane qui a le même atome de carbone et d'hydrogène qu'un n-alcane, mais présente une structure et des propriétés différentes que ce n-alcane.

Dans les figures suivantes : on regroupe tous les isomères dérivant d'un alcane linéaire. Après cela nous considérons l'alcane linéaire de chaque groupe comme référence.

$$\text{graph } \Delta h_{\text{vap isomère}} = \Delta h_{\text{vap molécule de référence}} - \text{relle } \Delta h_{\text{vap isomère}}$$

$$\text{graph } T_{b \text{ isomère}} = T_{b \text{ molécule de référence}} - \text{relle } T_{b \text{ isomère}}$$

Direction

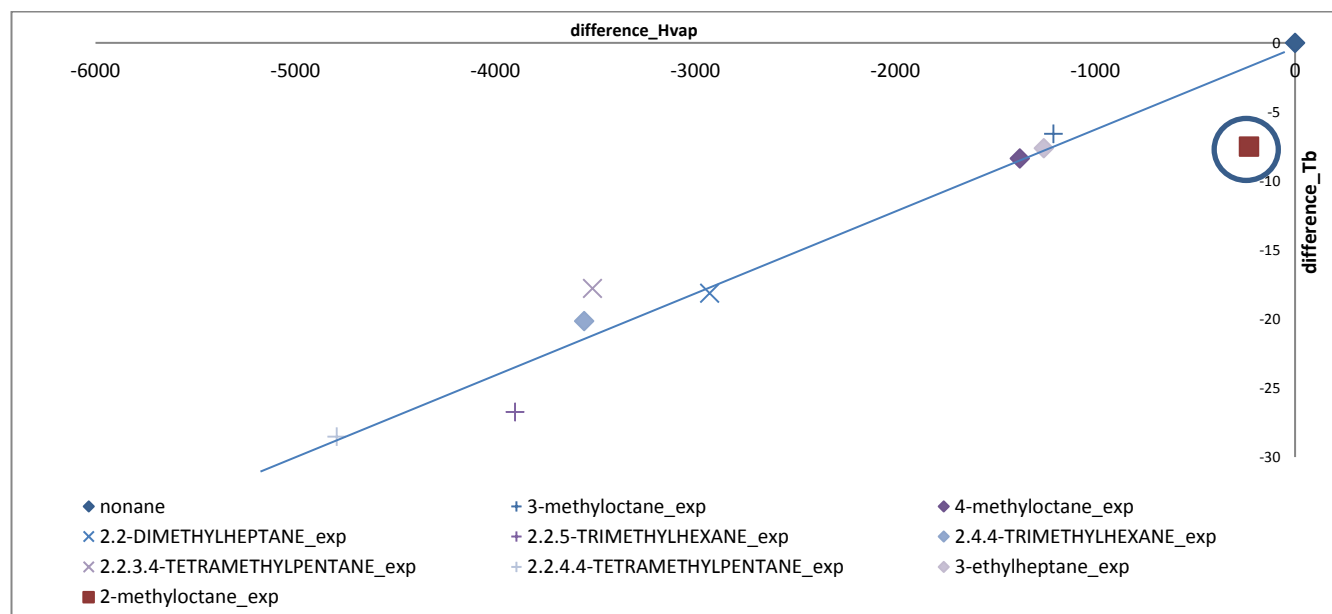


Figure 8 : Isomères du nonane et montre que le 2-methyl octane ne suit pas la tendance : $T_b = f(H_{vap})$

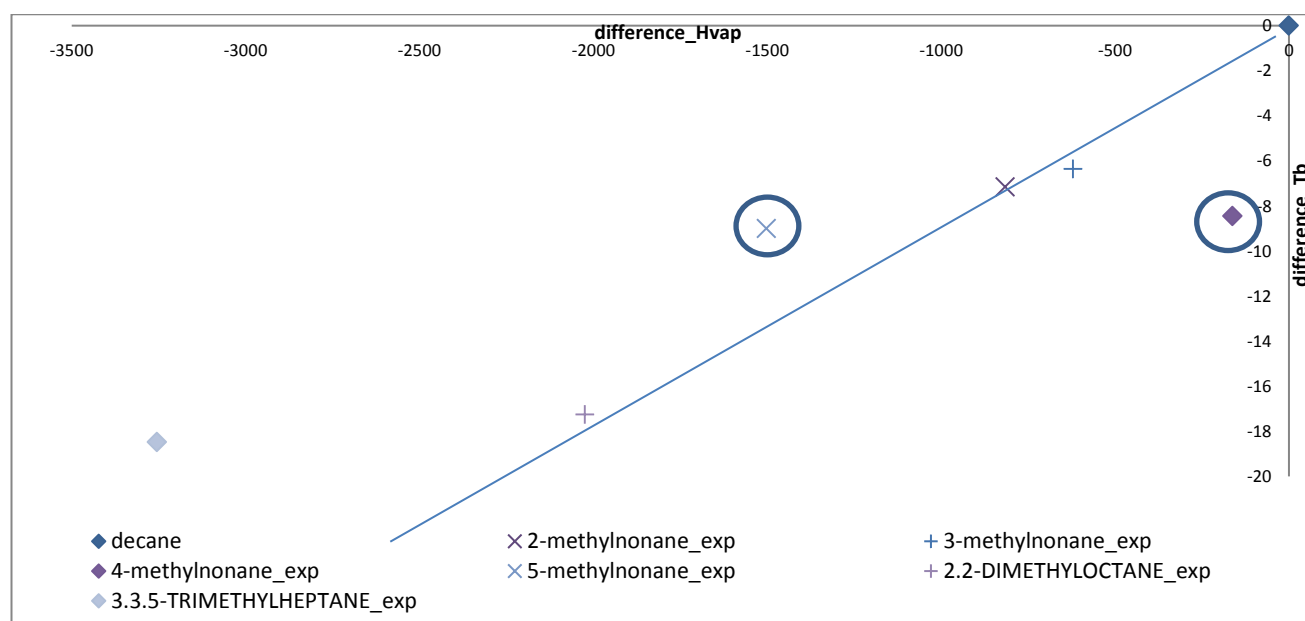


Figure 9 : Isomères du décane et montre que les 4 et 5-methylnonane ne suivent pas la tendance

Après avoir zoomé sur les molécules pour mieux observer les cohérences des données nous avons déterminé des molécules qui ne suivent pas la tendance. La tendance que l'on souhaiterait observer ici est que, plus le branchement CH_3 est proche du bout de chaîne principale pour un isomère plus elle devrait se trouver en dessous de façon diagonal en suivant la droite, sauf les triméthyles car nous ne disposons pas assez de données les concernant.

Les irrégulières sont celles que l'on a encerclé à savoir : 2-methyloctane, 4-méthylnonane et 5-méthylnonane.

Direction

3.2 Incertitudes sur les données

Lorsqu'on régresse des paramètres sur des données expérimentales, il est illusoire d'espérer atteindre une meilleure précision que l'incertitude sur les données. La base de données DIPPR fournit généralement une estimation des incertitudes, basées sur les écarts observés entre les points mesurés et leur corrélation. La loi de Clausius-Clapeyron nous permet cependant d'avoir une mesure de l'incertitude sur les pressions de vapeur, sur base de la dispersion entre les points dans la représentation $T_b - \Delta h^{vap}$.

$$\sigma_{\ln(P^\sigma)} = \frac{\partial \ln(P^\sigma)}{\partial T_b} \sigma_{T_b} + \frac{\partial \ln(P^\sigma)}{\partial \Delta h^{vap}} \sigma_{\Delta h^{vap}}$$

Ici nous étudierons l'incertitude sur la pression.

La relation de Clausius Clapeyron peut se mettre sous cette forme :

$$\frac{d(\ln(P_r))}{d(\frac{1}{T_r})} = -\frac{\Delta h^{vap}}{RT_c} \quad \text{Avec} \quad P_r = \frac{P^\sigma}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{et} \quad T_c = \frac{T_b}{0.7}$$

Pour simplifier l'équation de Clausius Clapeyron si dessus on appliquera la méthode intégration simple, et on obtient la relation suivante :

$$\ln(P_r) = -\frac{\Delta h^{vap}}{RT_c} \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad \text{Car} \quad d(T_r) = d\left(\frac{T_c}{T}\right) = T_c d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{T_c}{T^2} d(T)$$

Ici l'on constate que nous ne connaissons pas P_c ni T_c

Donc nous allons expliciter cette expression dans le but d'introduire T_b et P_a .

$$\text{À } P_a \text{ on a : } \ln(P_r^a) = -\frac{\Delta h^{vap}}{RT_c} \left(\frac{1}{T_r^a} - 1 \right) \quad \text{avec} \quad P_r^a = \frac{P_a}{P_c} \quad \text{et} \quad T_r^a = \frac{T_b}{T_c}$$

$$\rightarrow \ln(P_c) = \ln(P_a) + \frac{\Delta h^{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_c} \right) \quad \text{avec} \quad P_a = 10^5 \text{pa}$$

Maintenant nous avons deux équations à deux inconnues qui sont T_c et P_c alors nous allons introduire une 2nd équation liant T_c et T_b tel que : $T_c = \frac{T_b}{0.7}$

Et cette relation nous ramène à une équation à une inconnue telle que :

$$\ln(P_r) = -\frac{0.7 * \Delta h^{vap}}{RT_b} \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)$$

Direction

$$\ln(P^\sigma) = \ln(P_c) - \frac{\Delta h^{vap}}{RT_c} \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)$$

En appliquant l'incertitude sur cette équation on :

$$\sigma_{\ln(P^\sigma)} = \frac{\partial \ln(P^\sigma)}{\partial \ln(P_c)} \sigma_{\ln(P_c)} + \frac{\partial \ln(P^\sigma)}{\partial T_c} \sigma_{T_c} + \frac{\partial \ln(P^\sigma)}{\partial \Delta h^{vap}} \sigma_{\Delta h^{vap}}$$

$$\sigma := \text{l'incertitude} \quad \text{tel que} \quad \sigma_{T_c} = \frac{\sigma_{T_b}}{0.7}$$

$$\text{On a aussi,} \quad \sigma_{\ln(P_c)} = \frac{\partial \ln(P_c)}{\partial T_b} \sigma_{T_b} + \frac{\partial \ln(P_c)}{\partial \Delta h^{vap}} \sigma_{\Delta h^{vap}}$$

$$\text{avec} \quad \frac{\partial \ln(P_c)}{\partial T_b} = -\frac{\Delta h^{vap}}{RT_b^2} \quad ; \quad \frac{\partial \ln(P_c)}{\partial \Delta h^{vap}} = \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_c} \right)$$

$$\text{Et on sait que} \quad \frac{\partial \ln(P)}{\partial \ln(P_c)} = 1 \quad ; \quad \frac{\partial \ln(P)}{\partial T_c} = \frac{\Delta h^{vap}}{RT_c^2} \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \ln(P)}{\partial \Delta h^{vap}} = \frac{1}{RT_c} \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)$$

$$\text{Donc} \quad ; \quad \sigma_{\ln(P^\sigma)} = \left(\frac{\Delta h^{vap}}{R} \left(\frac{1}{0.7 \cdot T_c^2} \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) - \frac{1}{T_b^2} \right) \right) \sigma_{T_b} + \left(\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_r T_c} \right) \right) \sigma_{\Delta h^{vap}}$$

En remplaçant l'expression de T_c en fonction de T_b on obtient l'écriture final sous la forme suivante :

$$\sigma_{\ln(P^\sigma)} = \left(\frac{\Delta h^{vap}}{R} \left(\frac{0.7}{T_r T_b^2} - \frac{1.7}{T_b^2} \right) \right) \sigma_{T_b} + \left(\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{0.7}{T_r T_b} \right) \right) \sigma_{\Delta h^{vap}}$$

Dans cette équation les inconnues : σ, T_r car T_b et Δh^{vap} sont connues selon le tableau 2 précédant.

σ : Qui représente l'incertitude statistique sur chaque paramètre.

En faisant intervenir les statistiques, dans la plupart des mesures, on peut estimer l'erreur due à des phénomènes aléatoires par une série de n mesures: $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$

$$\text{La moyenne des valeurs est :} \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad ;$$

$$\text{L'écart moyen est :} \quad \overline{\Delta x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |(x_i - \bar{x})| \quad ;$$

Et on a donc d'incertitude appliquée est : Ecart quadratique moyen ou écart type,

Direction

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n |(x_i - \bar{x})|^2}$$

Nous remarquons que l'incertitude de $\ln(P)$ dépend que de T_r car T_b et Δh_{vap} sont connus d'après le tableau ci-dessous. On a T_r qui est la température réduite donc elle varie entre $[0 ; 1]$ mais dans le cadre de ce travail nous allons nous restreindre à $[0.6 ; 1]$.

En premier lieu nous fixerons $T_r = 0.7$ et en second étapes $T_r = \text{moy}[0.6 ; 1]$ en enfin nous comparerons les deux résultats.

Méthode appliquée sur la relation de Clausius Clapeyron pour faire l'incertitude est la suivante :

- Etape 1 : nous traçons des points nuages dont chaque point représente une molécule. La molécule est placée en fonction de sa température d'ébullition et enthalpie de vaporisation.
- Etape 2 : on trace une droite de régression qui suit les points nuages (les molécules).

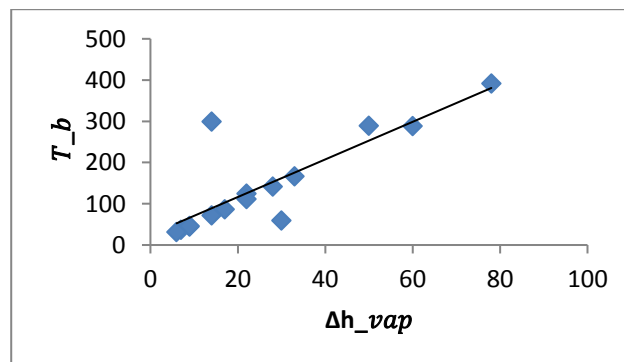


Figure 10 : droite de régression par rapport aux molécules (l'étape 1 et 2)

- Etape 3 : on détermine l'incertitude de la température d'ébullition σ_{T_b} et l'enthalpie de vaporisation $\sigma_{\Delta h_{vap}}$ qui dépend de l'écart avec la droite de régression.

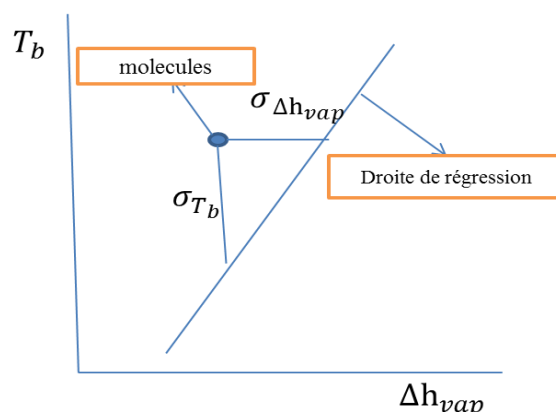


Figure 11 : descriptif de l'étape 3

Direction

- Etape 4 : on calcule l'incertitude de $\ln(P)$ avec la relation suivante après avoir déterminé l'incertitude de la température d'ébullition σ_{T_b} et l'enthalpie de vaporisation $\sigma_{\Delta h_{vap}}$:

$$\sigma_{\ln(P)} = \left(\frac{\Delta h^{vap}}{R} \left(\frac{0.7}{T_r T_b^2} - \frac{1.7}{T_b^2} \right) \right) \sigma_{T_b} + \left(\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{0.7}{T_r T_b} \right) \right) \sigma_{\Delta h^{vap}}$$

Présentations résultats de l'incertitude sur $\ln(P^\sigma)$ avec la relation de Clausius Clapeyron :

1^{ère} cas pour $T_r = 0.7$ ET 2^{ème} cas $T_r = \text{moy}[0,6 ; 1] = 0,8$

x	% $\sigma_{\ln(P)}$	x	% $\sigma_{\ln(P)}$	x	% $\sigma_{\ln(P)}$
propane	6	2-méthyl-butane	1	2,2-diméthylbutane	0
butane	3	2-méthylpentane	3	2,2-diméthylpentane	1
pentane	4	2-méthylhexane	4	3,3-diméthylpentane	2
hexane	1	2-méthylheptane	3	2,2-diméthylhexane	1
heptane	2	2-méthyl-octane	10	3,3-diméthylhexane	1
octane	1	2-méthyl-nonane	2	2,2-diméthylheptane	1
nonane	4	3-méthylpentane	4	2,2-diméthyl-octane	2
décane	1	3-méthylhexane	3		
		3-méthylheptane	3		
		3-méthyl-octane	1		
		3-méthyl-nonane	3		
		4-méthylheptane	3		
		4-méthyl-octane	0		
		4-méthyl-nonane	8		
		5-méthyl-nonane	6		
		moyenne	3,7		

Tableau 3 : incertitudes du logarithme de la pression de vapeur sur chaque molécule

Nous constatons que l'incertitude sur 2-méthyl-octane ; 4-méthyl-nonane et le 5-méthyl-nonane sont largement au-dessus de la moyenne à laquelle nous pouvons améliorer nos modèles dans le but de tendre vers les données expérimentales. Donc nous éliminerons ces molécules dans nos bases de régression dans les travaux qui vont suivre tout au long de la régression.

Pour les autres corps, on constate que l'incertitude fluctue entre 1 et 5% or mis le propane qui est une exception. Ceci nous donne une indication concernant la précision attendue lors des régressions.

3.3 Conclusion de l'analyse des données

L'analyse des données expérimentales nous a conduit à utiliser une approche originale, basée sur la loi thermodynamique de Clausius-Clapeyron, qui nous fournit (1) une visualisation graphique de la dispersion des données et, (2) à l'aide d'un raisonnement basé sur la propagation des incertitudes, une méthode numérique permettant d'estimer les incertitudes sur les données. Ces deux outils ont permis de donner une même conclusion concernant les molécules avec des données irrégulières (moins meilleur) pour faire de la régression des paramètres. Ces molécules sont le 2-méthyl-octane, 4-méthyl-nonane, et le 5-méthyl-nonane.

Après toutes ces analyses nous avons conclu qu'il fallait exclure ces 3 molécules de nos différentes bases de régressions.

Direction

4- LES SCENARIOS DE REGRESSION

Ce chapitre consistera à faire de la régression des paramètres de l'équation d'état PC SAFT sous deux modèles que nous comparerons sur chaque scenario de régression.

4.1 Principe de Base lors de la régression

Cette partie du travail se fera avec le serveur de calculs thermodynamique Carnot. Ce serveur, développé à IFPEN, agrège tous les modèles, les algorithmes et les bases de données de thermodynamique pour accroître la mutualisation dans un souci d'efficacité. C'est est l'outil prédictif dédié à la thermodynamique qui contient des codes en langage C++ et une interface qui facilite l'utilisation par les membres de ce serveurs. Carnot est une plateforme qui contient également des modèles de la thermodynamique telle que l'équation d'état SAFT dans toutes ses formes (homo, hetero_old et hetero_new). Ce sont les sous-modèles heterosegment que nous utiliserons principalement dans ce travail.

La régression de paramètre nécessite la minimisation d'une fonction objectif. L'algorithme de minimisation est disponible dans l'optimiseur HubOpt (créé par le département math appliquée), une librairie différente de Carnot, mais qui y est couplé. L'interface, qui réalise ce couplage, fonctionne de la manière suivante (voir figure 13).

L'exécutable « InterfaceC » lit dans un fichier .Dat, réalise le calcul et écrit dans des fichiers résultat.

Le fichier .DAT contient (1) les paramètres du modèle et (2) les données (sous formes de paramètres de corrélation) qui permettront de définir la fonction objectif. Ce fichier permet de piloter la régression à l'aide de mots clés.

Après que l'interface a récupéré le modèle dans Carnot nous lui fournissons aussi un fichier qui contient les données expérimentales et l'initialisation des paramètres à régresser. Ces fichiers rendus vont permettre à l'interface d'échanger avec l'optimiseur Hubopt dans le but de faire la régression et donc d'optimiser la fonction objectif.

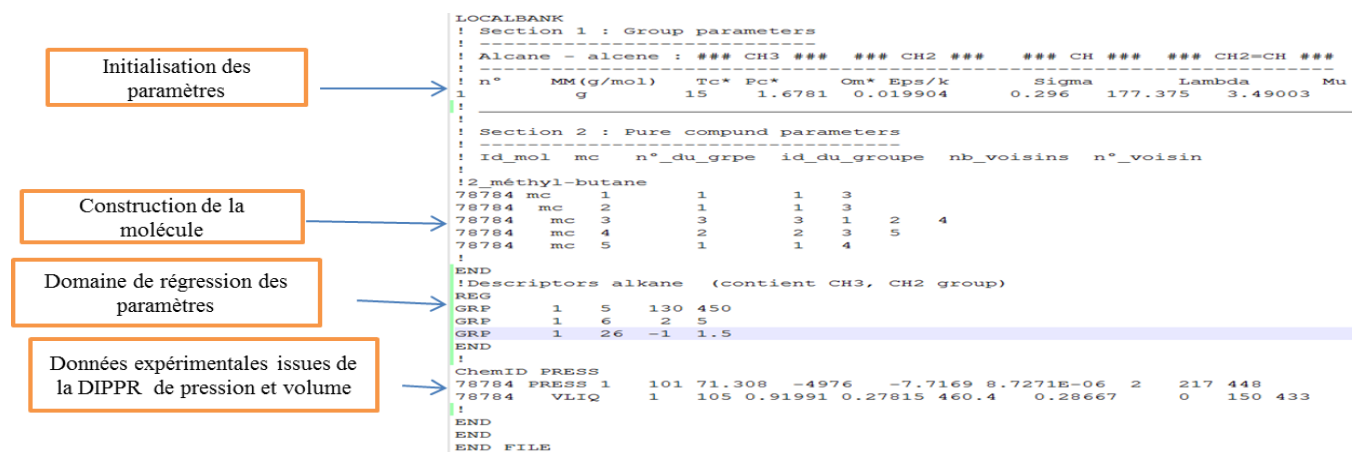


Figure 12 : descriptif de fichier .Dat

Direction

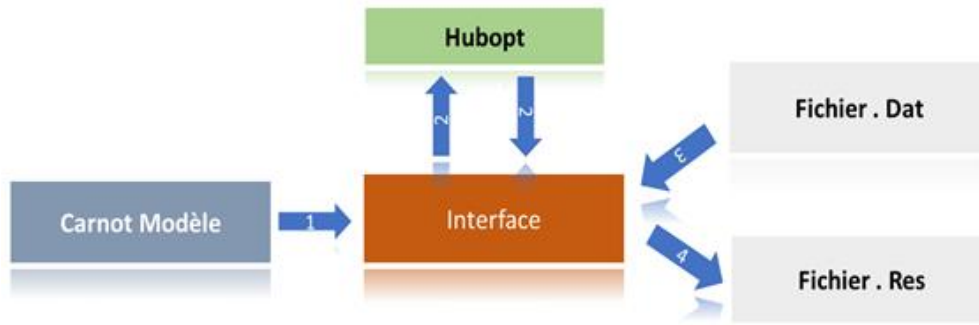


Figure 13 : mode de fonctionnement de la régression sur Carnot avec l'optimiseur Hubopt.

Hubopt minimise la fonction objectif en régressant et pour cela elle utilise la méthode de Gauss Newton.

$$F_{\text{objectif}} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{n_p} \left(\frac{P_{i_{\text{cal}}} - P_{i_{\text{exp}}}}{P_{i_{\text{exp}}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_{V_{\text{liq}}}} \left(\frac{V_{\text{liq}_{i_{\text{cal}}}} - V_{\text{liq}_{i_{\text{exp}}}}}{V_{\text{liq}_{i_{\text{exp}}}}} \right)^2 \right\}$$

Notons que dans tous le travail ici, nous prenons, pour chaque corps étudié, 11 points en pression ($n_p = 11$) et 11 points en volume $n_{V_{\text{liq}}} = 11$. Ces points sont également espacés entre la température minimale et maximale, qui est fournies dans le fichier d'entrée. On peut noter que le dernier point en volume, bien que calculé, n'est pas utilisé dans la régression car il est généralement admis que les équations d'état ne permettent pas de décrire le 'volume critique' (point le plus élevé de la courbe de pression de vapeur)

Optimisation: On a $\|f(x)\|_2^2 = \sum_{i=1}^{n_d} w_i \frac{(d_i^{\text{sim}} - d_i^{\text{obs}})^2}{(d_i^{\text{sim}})^2} \rightarrow \min$

d^{sim} = représente la pression vapeur P^σ ou volume liquide V^{liq} calculés avec un modèle et dépend des paramètres (ϵ, σ, m) de la régression sur les molécules

d^{obs} = représente la pression vapeur P^σ ou volume liquide V^{liq} expérimentales.

Algorithme de GAUSS NEWTON

Dans ce paragraphe on va s'intéresser à des systèmes non linéaires surdéterminés. On considère une fonction $f: R^n \rightarrow R^m$, et on cherche une solution de $f(x) = 0$. Évidemment, comme on a plus de conditions que d'inconnue ce problème ne possède en général pas solution. On se contente donc de trouver un vecteur x appartenant R^n tel que.

$$\|f(x)\|_2 \rightarrow \min$$

Une possibilité pour résoudre $\|f(x)\|_2 \rightarrow \min$ est d'appliquer une méthode itérative

Direction

On peut écrire $\frac{\partial d_i}{\partial x} = \frac{d(x+h)_i - d(x)_i}{h}$ avec h : le pas d'espace

On a donc le gradient sous la forme suivante $J = \begin{pmatrix} \frac{\partial d_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial d_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial d_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial d_n}{\partial x_n} \end{pmatrix}$

Ici n représente le nombre de paramètres que nous régressons.
 x : les paramètres.

$$d(x)_i = d(x_0)_i - J^T (x - x_0)$$

Une autre possibilité est de linéariser $f(x)$ dans $\|f(x)\|_2 \rightarrow \min$ autour d'une approximation x_0 de la solution et calculer x (moindre carrés)

$$\|f(x)\|_2 = \|f(x_0) + (x - x_0)^T J^T J (x - x_0) + 2 (x - x_0)^T (d_i^{\text{sim}} - d_i^{\text{obs}}) + \gamma_n \|x - x_0\|^2\|_2 \rightarrow \min$$

Lorsque l'on rencontre une zone dans laquelle la fonction objectif est mauvaise par rapport à la précédente nous faisons intervenir une région de confiance dans laquelle nous faisons varier la fonction objectif en la comparant à la précédente.

On appelle cette région de confiance : $[\Delta_{\min} ; \Delta_{\max}]$

$$\text{d'où, } \min Q(x) := \frac{1}{2} x^T H x + g^T x$$

$$\|x - x_i\| \leq \Delta$$

$$\text{On } \Delta_{\min} \leq \Delta \leq \Delta_{\max} \quad \sqrt{\sum_{j=1}^n (x_j - x_{0j})^2} \leq \Delta$$

For $k = 0, 1, 2, \dots$

Calculer $f(x_k)$ et $f'(x_k)$

Déterminer Δx_k de $\|f(x_k) + f'(x_k) \Delta x_k\|_2 \rightarrow \min$ (moindre carrés)

$$x_{k+1} = x_k + \Delta x_k$$

End for

4.2 Les bases et procédures de régression

La régression implique des choix concernant (1) les paramètres à régresser (tous d'un coup ou un par un) et (2) les données expérimentales utilisées (distinguer ou non une base de test par rapport à la base de régression).

Dans ce contexte, on aura deux grandes méthodes de régression sur lesquelles on comparera l'approche hetero old et l'approche hetero new.

- Méthode A : Hetero_old vs Hetero_new
- Méthode B : Hetero_old vs Hetero_new

Direction

Méthode A : C'est une méthode à travers laquelle l'on procède à la régression des différents groupes des paramètres étape par étape. Cette méthode est celle qui a été utilisée pour la régression des paramètres de SAFT homo (Tamouza et al...).

La méthode A (voir figure 14) se présente comme suit :

- (A1) (voir figure 14) : On régresse d'abord sur les alcanes linéaires qui contiennent uniquement les groupes CH_3 et CH_2 . Comme chaque groupe contient 3 paramètres, alors dans le cas des alcanes linéaires, nous régressons 6 paramètres dans un même fichier. Les corps utilisés pour cette régression sont résumés dans la figure 14
- (A2) (voir figure 14) : On régresse les méthyles alcanes. Ce sont des alcanes qui contiennent au moins un branchement sur la chaîne principale. On exclut les alcanes avec deux branchements sur un même atome de carbone. Ainsi, ces méthyles alcanes sont formés de seulement 3 groupes : CH_3 , CH_2 et CH . Pour faire la régression sur les méthyles alcanes, on fixe les paramètres CH_3 et CH_2 obtenus sur les alcanes linéaires, puis on régresse les paramètres du CH sur les méthyles alcanes ; ce qui signifie qu'on régresse 3 paramètres dans un fichier qui contient les paramètres du CH_3 et CH_2 . Les données...
- (A3) (voir figure 14) : On régresse les alcanes quaternaires. Ce sont des alcanes dont la chaîne principale dispose au moins deux branchements sur un même atome de Carbone. Les alcanes quaternaires contiennent 4 groupes à savoir CH_3 , CH_2 , CH et C . Dans ce contexte, on fixe les paramètres des CH_3 , CH_2 et CH trouvés précédemment dans les alcanes linéaires et les méthyles alcanes, puis on régresse les paramètres du $>\text{C}<$

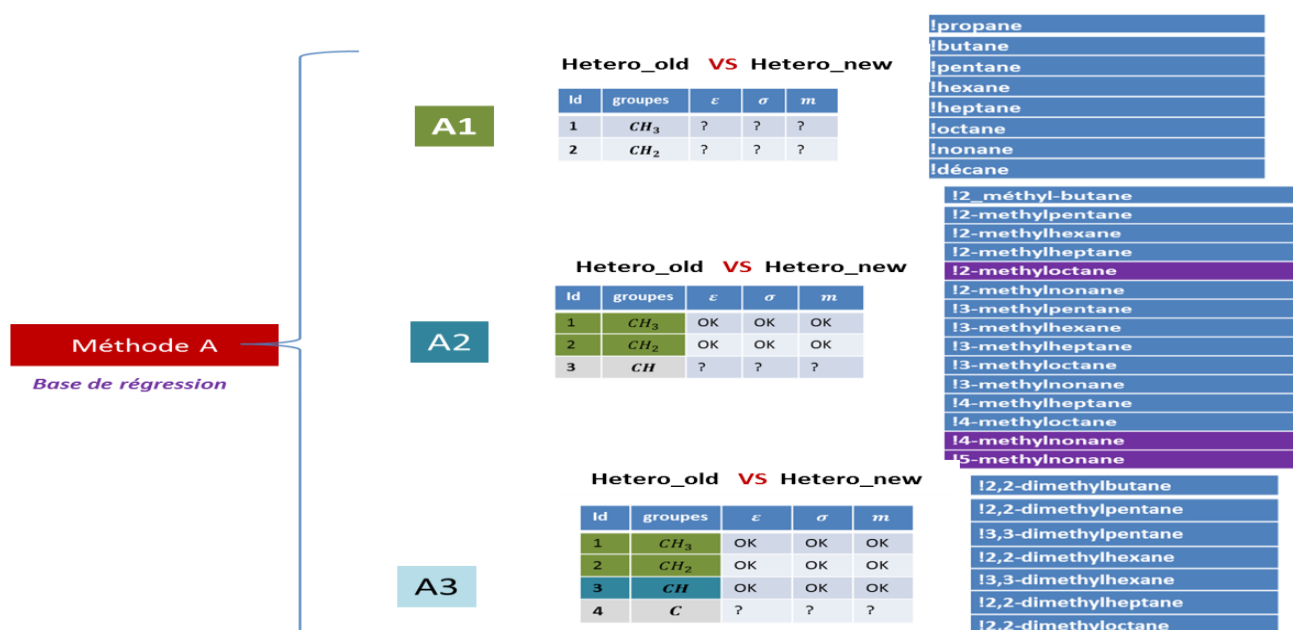


Figure 14 : descriptif de la méthode A montrant les différentes bases de régressions.

Direction

Méthode B Tableau 1 (cf. Annexe) : C'est une méthode qui consiste à régresser les différents groupes des paramètres en une seule étape. L'idée de cette méthode B a été mise en place par une équipe allemande de Stuttgart que nous mettons en œuvre ici à IFPEN à travers ce travail.

La méthode B : Elle consiste à régresser les paramètres du CH_3 , CH_2 , CH et $>\text{C}<$ c'est-à-dire 12 paramètres en une seule étape sur l'ensemble d'une base de données qui contient de alcanes linéaires, méthyles alcanes et des alcanes quaternaires dans un même fichier.

Descriptif de la méthode B :

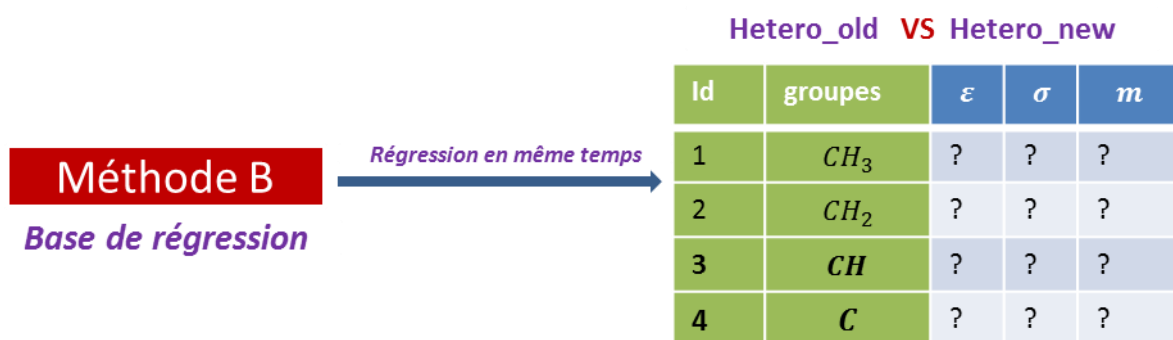


Figure 15 : descriptif de la méthode B : régression sur tous les 12 paramètres en une seule étape.

La méthode B se fera sur l'ensemble de tous des alcanes présentés dans le tableau 1 (cf. Annexe).

4.3 Résultats sur chaque scenario

Dans tous les résultats relatifs aux méthodes A et B, AARD (Absolute Average Relative Deviation) est utilisé pour analyser les résultats du modèle après régression. Elle (AARD) indique la magnitude des écarts tel que :

$$AARD_{press} = \sum_{i=1}^{n_p} \left(\left| \frac{P_{i_{cal}} - P_{i_{exp}}}{P_{i_{exp}}} \right| \right) \quad \text{et} \quad AARD_{vliq} = \sum_{i=1}^{n_{vliq}} \left(\left| \frac{V_{liq_{i_{cal}}} - V_{liq_{i_{exp}}}}{V_{liq_{i_{exp}}}} \right| \right)$$

Direction

Résultats de la méthode A : sur les alcanes linéaires, méthyles, quaternaires

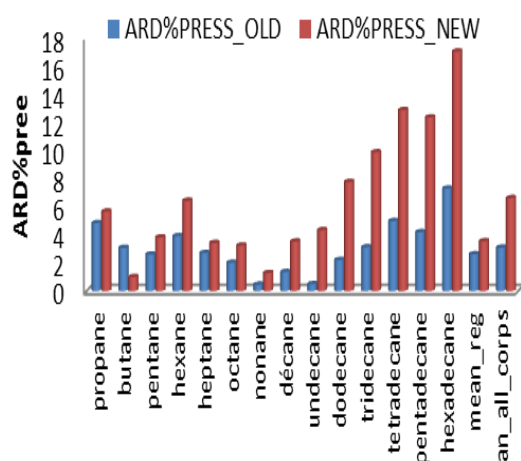
- **Alcanes linéaires** (A1) : nous avons régressé sous les deux modèles hetero_old et hetero_new et on a :

Après regression de CH_3 et CH_2 (6 paramètres) avec le modèle **hetero_new** : $F_{obj} = 0.11$ (fonction objectif)

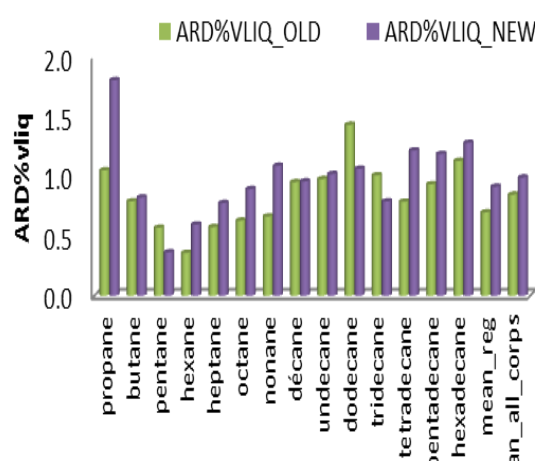
groupes	ε	σ	m
CH_3	203.275	3.58799	0.750337
CH_2	255.821	3.89467	0,413399

Après régression de CH_3 et CH_2 (6 paramètres) avec le modèle **hetero_old** : $F_{obj} = 0.06$ (fonction objectif)

groupes	ε	σ	m
CH_3	177.375	3.49002	0.853618
CH_2	159.353	3.04137	0.785489



Courbe représentant l'écart relatif en % des pressions de vapeurs liquides calculées avec le modèle hetero_old et hetero_new par rapport aux données expérimentales



Courbe représentant l'écart relatif en % des densités liquides calculées avec le modèle hetero_old et hetero_new par rapport aux données expérimentales

Figure 16 : les résultats des écarts relatifs des propriétés (P^{σ} , et v_{liq}) entre les deux modèles et les données expérimentales sur les A1 de la méthode A

Les résultats d'A1 de la méthode A nous montrent que le modèle hétéro_old est meilleur que le modèle hétéro_new sur la base de régression (voir figure 14). Par ailleurs, l'usage des paramètres obtenus sur ces deux modèles pour valider les résultats obtenus permet également de parvenir à la même conclusion en extrapolant. Donc le modèle hétéro_old tend plus vers les données expérimentales.

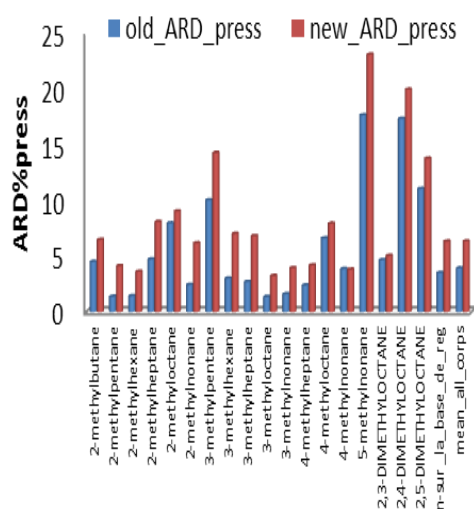
Pour plus de détails sur les valeurs des écarts entre les données calculées des deux modèles et les données expérimentales voir tableau 1 (cf. Annexe).

- **Méthyles Alcanes** (A2) : nous avons régressé sous les deux modèles hetero_old et hetero_new et on a :

Direction

après regression de CH (3 paramètres) avec le modèle hetero_new : $F_{obj} = 0.43$ (fonction objectif)

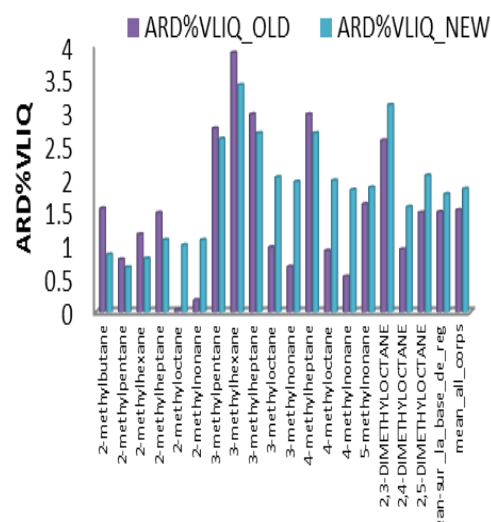
groupes	ϵ	σ	m
CH	410.905	3.95279	0.11006



Courbe représentant l'écart relatif en % des pressions de vapeurs liquides calculées avec le modèle hetero_old et hetero_new par rapport aux données expérimentales

après regression de CH (3 paramètres) avec le modèle hetero_old : $F_{obj} = 0.17$ (fonction objectif)

groupes	ϵ	σ	m
CH	100.55	2.46678	0.600395



Courbe représentant l'écart relatif en % des densités liquides calculées avec le modèle hetero_old et hetero_new par rapport aux données expérimentales

Figure 17 : les résultats des écarts relatifs des propriétés (P^{σ} , et v_{liq}) entre les deux modèles et les données expérimentales sur les A2 de la methode A

Les résultats d'A2 de la méthode A révèlent que le modèle hétéro old est meilleur que le modèle hétéro new sur la base de régression (voir figure 14). En plus, le recours aux paramètres obtenus sur ces deux modèles pour valider les résultats obtenus conduit au même constat : il ressort de l'expérience que le modèle hétéro_old est meilleur que le modèle hétéro_new sur l'extrapolation. Donc le modèle hétéro_old tend plus vers les données expérimentales.

Pour plus de détails sur les valeurs des écarts entre les données calculées des deux modèles et les données expérimentales, voir tableau 1 (cf. Annexe).

- Alcanes quaternaires (A3) : Nous avons régressé sous les deux modèles hetero_old et hetero_new et on a :

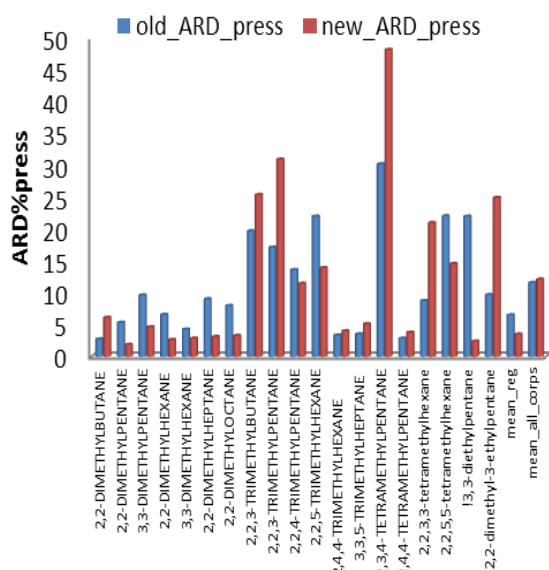
Direction

après regression de C (3 paramètres) avec le modèle hetero_new : $F_{obj} = 0.1$ (fonction objectif)

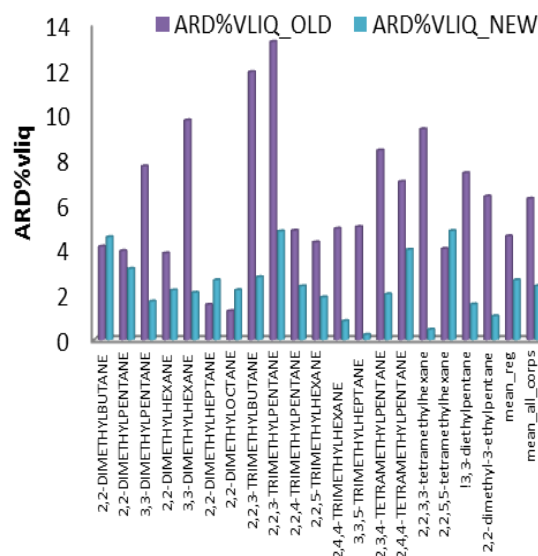
groupes	ε	σ	m
C	19.3527	1.7264	-1.64945

après regression de C (3 paramètres) avec le modèle hetero_old : $F_{obj} = 0.31$ (fonction objectif)

groupes	ε	σ	m
C	11.1488	0.606313	-1.05775



Courbe représentant l'écart relatif en % des pressions de vapeurs liquides calculées avec le modèle hetero_old et hetero_new par rapport aux données expérimentales



Courbe représentant l'écart relatif en % des densités liquides calculées avec le modèle hetero_old et hetero_new par rapport aux données expérimentales

Figure 18 : les résultats des écarts relatifs des propriétés (P^s , et v_{liq}) entre les deux modèles et les données expérimentales sur les A3 de la méthode A

Les résultats d'A3 de la méthode A révèlent que le modèle hetero_new est meilleur que le modèle hetero_old sur la base de la régression (voir figure 14). Mais lorsque l'on recourt aux paramètres obtenus sur ces deux modèles pour valider les résultats, c'est-à-dire quand nous extrapolons, on constate que le modèle hetero_new se dégrade largement par rapport au modèle hetero_old sur l'extrapolation. En d'autres termes, le modèle hetero_old est plus prédictif.

Pour plus de détails sur les valeurs des écarts entre les données calculées des deux modèles et les données expérimentales voir tableau 1 (cf. Annexe).

Conclusion méthode A : Il ressort des observations de la méthode A que le modèle hetero_old est plus prédictif que hetero_new. Et ce quelle que soit la base de régression choisie. Car l'écart entre les données des propriétés pressions et densités calculées après régression sont plus proches des données expérimentales.

Direction

Les résultats de la méthode B : Après régression en une seule étape de tous les 12 paramètres en utilisant tous les alcanes du tableau 1 (cf. Annexe) sur les deux modèles hetero_old et hetero_new, on obtient les paramètres suivant :

Hetero_old

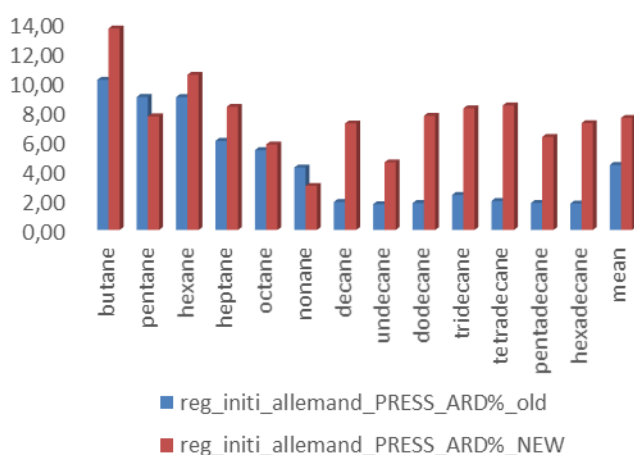
groupes	ϵ	σ	m
CH_3	184.178	3.66548	0.772436
CH_2	156.996	3.03436	0.793033
CH	267.426	0.9099455	0.508703
C	0.738732	0.54344	-0.710815

Hetero_new

groupes	ϵ	σ	m
CH_3	269.047	4.16652	0.558446
CH_2	224.257	3.94479	0.458384
CH	102.58	0.741921	0.866777
C	64.3915	1.9328	-0.996922

Après régression sur la méthode B, nous présenterons les mêmes molécules que A1 et A2 pour évaluer cette méthode et comparer les deux modèles old et new.

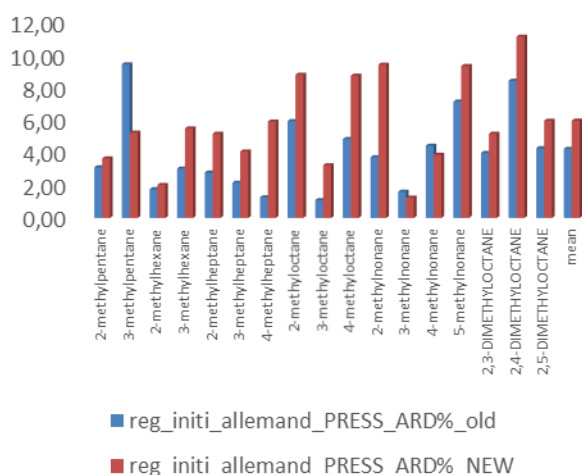
ARD press % de la méthode B (N-alcanes)



ARD Vliq % de la méthode B (N-alcanes)



ARD press % de la méthode B (méthyles)



ARD Vliq de la méthode B (méthyles)

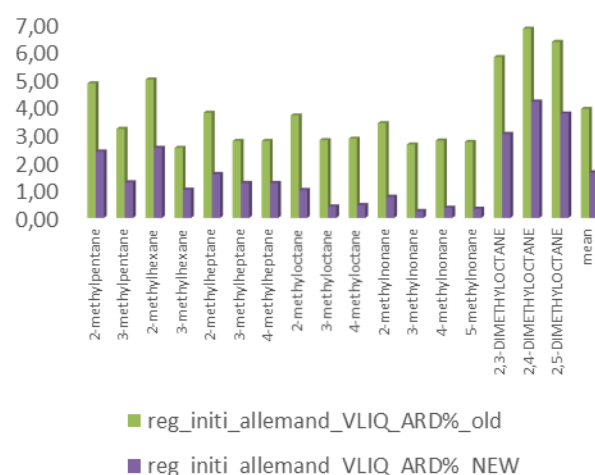
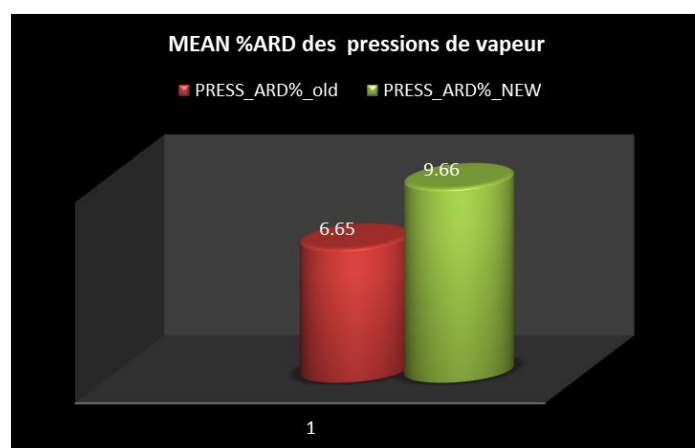


Figure 19 : résultat tiré de la base de régression de la méthode B

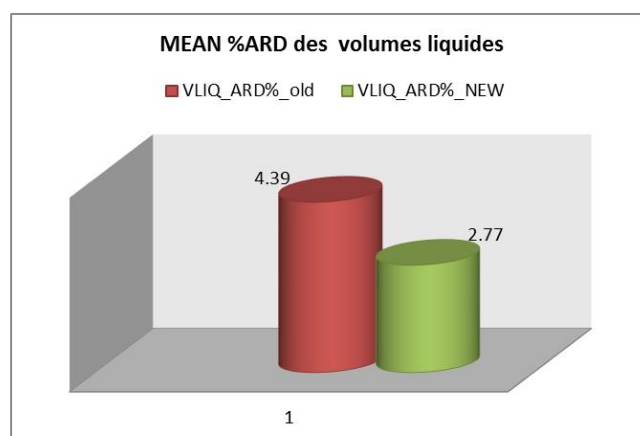
Direction

Le tableau 1 (cf. Annexe) présente les %ARD sur la pression de vapeur et le volume liquide. Sur cette base de régression, le modèle hétéro old fournit des résultats calculés plus proches des valeurs expérimentales par rapport à l'hétéro new (6.54 %ARD vs 9.66 % sur les pressions de vapeur).

Nous résumons toutes ces données sur un graphique en utilisant la moyenne obtenue sur chaque propriété et chaque modèle.



Courbe représentant la moyenne de toutes les molécules de la méthode B sur l'écart relatif en % des pressions de vapeurs liquides calculées avec le modèle hetero_old et



Courbe représentant la moyenne de toutes les molécules de la méthode B sur l'écart relatif en % des densités liquides calculées avec le modèle hetero_old et

Figure 20 : représentation des moyennes des écarts des propriétés sur toutes les molécules du tableau 1 (cf. Annexe)

Les différentes figures 19 et 20 de la méthode B montrent que le modèle hetero_old est meilleur que le modèle hetero_new sur les pressions.

4.4 Prise en compte de paramètres supplémentaires (distance)

Sur la base des résultats obtenus sur la méthode A et B, le modèle hetero_old reste meilleur que le modèle hetero_new. Le modèle Hetero_old reste dès lors le meilleur modèle pour faire une prédiction des corps dits complexes pour lesquels nous ne disposons pas des données expérimentales.

Cependant, il apparaît que les écarts sur les diméthyles restent dans tous les cas inférieurs à la précision des mesures que nous avons pu définir dans le chapitre 3 (environ 5%). Il est donc raisonnable de chercher une amélioration, en ajoutant par exemple des paramètres supplémentaires.

Direction

	Calcule avec les paramètres obtenus sur les méthyles de la méthode A sur le modèle hétéro old
2,3-dimethylbutane	20.47
2,3-dimethylpentane	21.66
3,4-dimethylhexane	16.86
2,4-dimethyloctane	17.30
2,5-dimethyloctane	11.02
2,7-dimethyloctane	9.09

Tableau 4 : les résultats des écarts relatifs des propriétés (P^σ), après extrapolation avec les paramètres de la méthode A

Nous procédons à l'amélioration du modèle hetero_old car il a été identifié comme le meilleur pour l'extrapolation.

La proposition utilisée ici consiste à modifier un paramètre clé (nous travaillerons sur le m_α : nous verrons dans le chapitre 5 que c'est le paramètre le plus sensible), de telle manière à prendre en compte la distance entre les groupes (un peu suivant l'approche de Vijande).

$$m_\alpha = m_\alpha^0 + \sum_\beta \mu_{\alpha-\beta} S_{\alpha-\beta}$$

Où nous remplaçons donc un seul paramètre m_α par les deux paramètres m_α^0 et $\mu_{\alpha-\beta}$

Nous choisirons, comme Vijande $S_{\alpha-\beta} = \frac{1}{P_{\alpha-\beta}}$, l'inverse de la distance entre les deux groupes α et β .

Dans ce travail, l'on s'intéresse aux méthyles car l'extrapolation observée avec les paramètres des méthyles de la méthode A sur les diméthyles est dégradante (voir résultats des méthyles méthode A) (voir tableau 4). Pour faire cette amélioration, les paramètres obtenus dans la méthode A sur les méthyles seront retenus. Puis les résultats sur des propriétés des diméthyles vont être améliorées en régressant uniquement les paramètres qui contribuent à la distance entre les groupes CH-CH. Nous nommerons ces nouveaux paramètres RIJ1 et RIJ2.

La technique utilisée pour faire cette amélioration est celle de VIJANDE que nous adapterons à notre modèle hetero_old.

n_α : nombre de groupes fonctionnels de type α présent dans la molécule respectivement pour n_α

π_α : Valeur du coefficient π pour le groupe de référence de type α

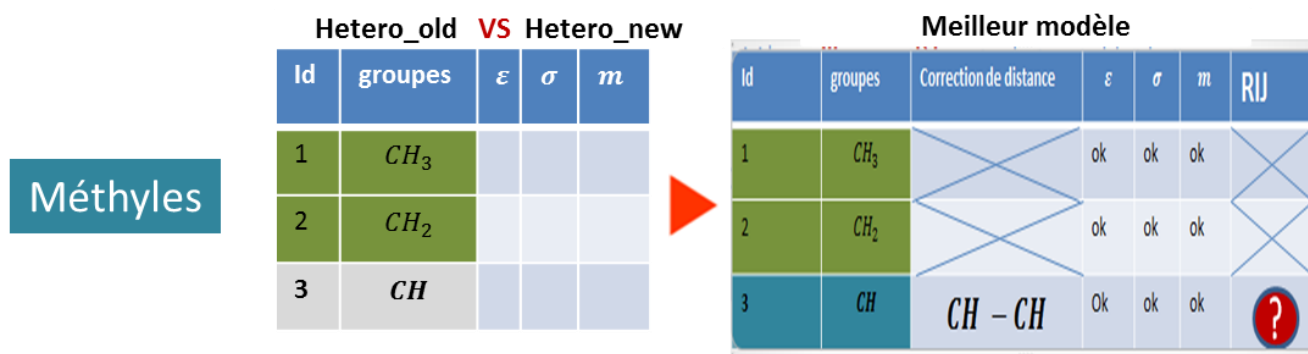
$\mu_{\pi,\alpha-\beta}$: Perturbation causée dans le coefficient π d'un groupe de type α par tout autre type β

$P_{\alpha_i-\beta_j}$: Position relative entre les groupes spécifiques α_i de tout type α et β_j de n'importe quel type β

$S_{\alpha-\beta}$: Ajouts des inverses des positions relatives entre tous les groupes α et β n_α et n_β , Respectivement, donné par

Descriptif concernant l'amélioration du modèle hetero_old :

Direction



Les résultats obtenus en faisant de la régression sur les paramètres RIJ1 et RIJN qui contribuent à la distance entre CH-CH sont :

En faisant l'extrapolation avec les paramètres obtenue dans la méthode A de CH (3 paramètres) sur les diméthyles en utilisant le modèle hetero_old :

$$F_{obj} = 1.25 \text{ (fonction objectif)}$$

Après régression sur les diméthyles en utilisant la technique de vijande pour améliorer la distance CH-CH sachant que l'on a utilisé les paramètres CH (3 paramètres) sur le modèle hetero_old :

$$F_{obj} = 0.43$$

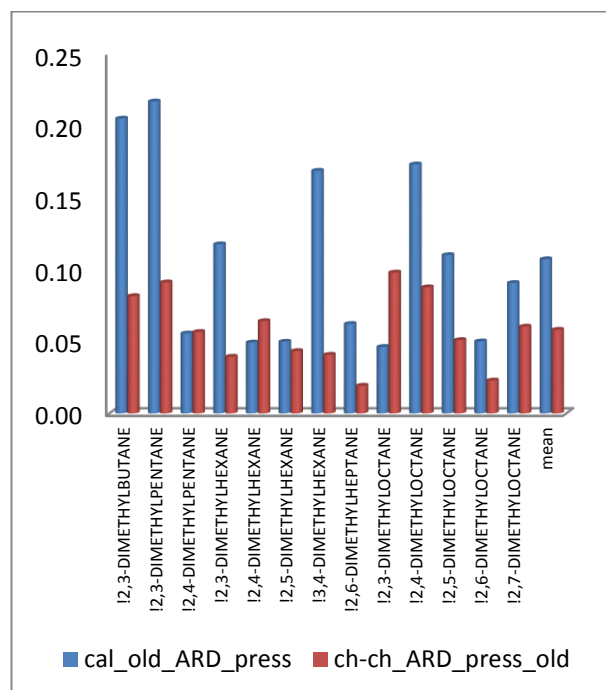
groupes	ε	σ	m
CH	100.55	2.46678	0.600395

groupes	ε	σ	m
CH	100.55	2.46678	0.600395 RIJ1 : -0.0528378 RIJN : 0.0709339

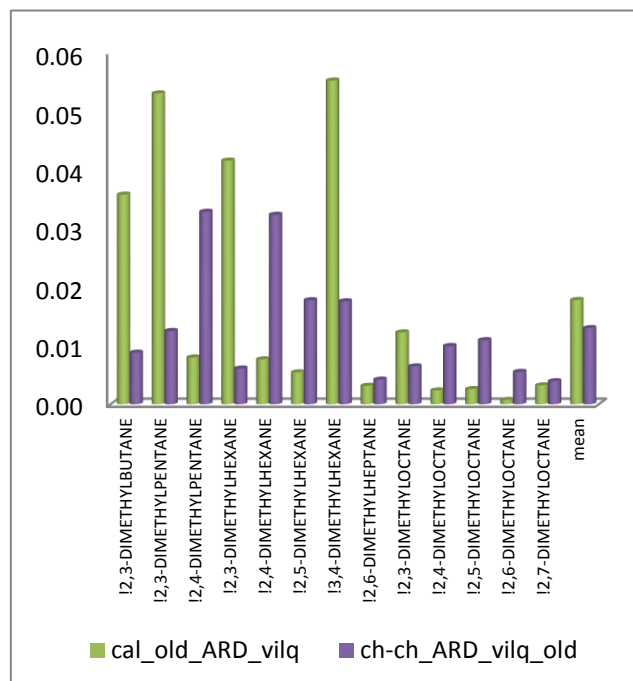
Tableau 5 : comparaisons des résultats des écarts entre l'extrapolation des paramètres de la méthode A et la régression des nouveau paramètres de distances

	cal_old_ARD_press	ch-ch_ARD_press_old	cal_old_ARD_vilq	ch-ch_ARD_vilq_old
2,3-dimethylbutane	20.47	8.18	3.57	0.88
2,3-dimethylpentane	21.66	9.13	5.30	1.25
2,4-dimethylpentane	5.58	5.68	0.80	3.28
2,3-dimethylhexane	11.77	3.95	4.15	0.61
2,4-dimethylhexane	4.94	6.44	0.76	3.23
2,5-dimethylhexane	5.00	4.35	0.54	1.77
3,4-dimethylhexane	16.86	4.09	5.52	1.75
2,6-dimethylheptane	6.24	1.93	0.31	0.42
2,3-dimethyloctane	4.64	9.81	1.22	0.64
2,4-dimethyloctane	17.30	8.79	0.23	0.99
2,5-dimethyloctane	11.02	5.11	0.26	1.09
2,6-dimethyloctane	5.02	2.29	0.07	0.55
2,7-dimethyloctane	9.09	6.05	0.32	0.39
Mean	10.74	5.83	1.78	1.30

Direction



Courbe représentant l'écart relatif en % des pressions de vapeurs liquides calculées avec le modèle hetero_old et hetero_old_vijande par rapport aux données



Courbe représentant l'écart relatif en % des densités liquides calculées avec le modèle hetero_old et hetero_old_vilq par rapport aux données expérimentales

Figure 21 : représentation graphique du tableau 5

Nous constatons que la prise en compte des paramètres de distance entre les groupes CH-CH nous a permis de tendre encore plus vers les données expérimentales.

4.5 Résumé sur les scénarios de régression avec Carnot

L'amélioration a été finalement une bonne idée car les résultats révèlent de bien meilleures performances avec le modèle hetero_old_vijande (amélioré) que le premier modèle hetero_old qui était, lui a son tour, meilleur que le modèle hetero_new. En d'autres termes, le modèle hetero_old ne tenait pas compte de la distance CH-CH pourtant ce facteur a une grande influence sur les paramètres de l'équation d'état GC-PPC-SAFT.

Ce travail qui prend en compte la distance entre les groupes a donc permis d'être plus proche des données expérimentales. Dans ce contexte, on peut conclure que notre modèle hetero_old_vijandé est un peu plus prédictif que les modèles précédents.

Direction

Méthodes	Hetero old				Hetero new			
Méthode A : régression par étapes sur les linéaire, les méthyles et les quaternaire ensuite on extrapole sur les diméthyles, multi-méthyles et les éthyles.	groupes	ε	σ	m	groupes	ε	σ	m
	CH ₃	177.375	3.49002	0.853618	CH ₃	203.275	3.58799	0.750337
	CH ₂	159.353	3.04137	0.785489	CH ₂	255.821	3.89467	0.413399
	CH	100.55	2.46678	0.600395	CH	410.905	3.95279	0.11006
	C	11.1488	0.606313	-1.05775	C	19.3527	1.7264	-1.64945
Mean :ARD%press n-alcanes	10.41				19.87			
Mean :ARD%vol n-alcanes	0.91				1.18			
Mean :ARD%press méthyles	4.21				6.51			
Mean :ARD%vol méthyles	0.81				2.00			
Mean :ARD%press quaternair	8.25				6.36			
Mean :ARD%vol quaternaires	3.59				3.47			
Mean :ARD%press diméthyl	10.74				14.23			
Mean :ARD%vol diméthyl	1.78				3.64			
Mean :ARD%press tri-mét	17.41				19.34			
Mean :ARD%vol tri-méthy	6.31				3.66			
Mean :ARD%press multi-mét	24.52				30.30			
Mean :ARD%vol multi-méthy	7.10				2.97			
Mean :ARD%press éthyles	11.42				12.05			
Mean :ARD%vol éthyles	5.14				1.79			
Méthode B : régression une seule étape du tableau 1 (cf. Annexe). Donc ici nous allons faire la moyenne par famille en fonction de A	groupes	ε	σ	m	groupes	ε	σ	m
	CH ₃	184.178	3.66548	0.772436	CH ₃	269.047	4.16652	0.558446
	CH ₂	156.996	3.03436	0.793033	CH ₂	224.257	3.94479	0.458384
	CH	267.426	0.9099455	0.508703	CH	102.58	0.741921	0.866777
	C	0.738732	0.54344	-0.71081	C	64.3915	1.9328	-0.99692
Mean :ARD%press n-alcanes	4.26				7.32			
Mean :ARD%vol n-alcanes	1.43				2.20			
Mean :ARD%press méthyles	3.84				6.46			
Mean :ARD%vol méthyles	3.74				1.57			
Mean :ARD%press quaternaires	11.51				16.40			
Mean :ARD%vol quaternaires	5.92				2.62			
Mean :ARD%press diméthyl	7.45				7.80			
Mean :ARD%vol diméthyl	7.64				5.04			

Direction

Mean :ARD%press tri-méthyl	7.31	10.02			
Mean :ARD%vol tri-diméthyl	3.83	2.03			
Mean :ARD%press multi-mét	12.15	18.38			
Mean :ARD%vol multi-méthyl	9.24	4.03			
Mean :ARD%press éthyles	8.04	10.75			
Mean :ARD%vol éthyles	5.20	3.10			
Méthode A+ : on garde les mêmes résultats que la méthode A sur les linéaire et les méthyles ensuite on régresse sur les diméthyles avec les paramètres de la distance CH-CH ensuite on extrapole sur les quaternaires, multi-méthyles et les éthyles.		groupes	ε	σ	m
		CH ₃	177.375	3.49002	0.853618
		CH ₂	159.353	3.04137	0.785489
		CH	100.55	2.46678	0.600395 RIJ1 : - 0.0528378 RIJN: 0.0709339
		C	11.1488	0.606313	-1.05775
Mean :ARD%press n-alcanes	10.41	10.41			
Mean :ARD%vol n-alcanes	0.91	0.91			
Mean :ARD%press méthyles	4.21	4.21			
Mean :ARD%vol méthyles	0.81	0.81			
Mean :ARD%press quaternaires	8.25	8.25			
Mean :ARD%vol quaternaires	3.59	3.59			
Mean :ARD%press diméthyl	10.74	5.83			
Mean :ARD%vol diméthyl	1.78	1.30			
Mean :ARD%press tri-mét	17.41	14.99			
Mean :ARD%vol tri-méthyl	6.31	5.51			
Mean :ARD%press multi-méthyl	24.52	25.07			
Mean :ARD%vol multi-méthyl	7.10	7.82			
Mean :ARD%press éthyles	11.42	10.43			
Mean :ARD%vol éthyles	5.14	4.29			

Tableau 6 : résumé des trois méthodes concernant l'écart entre les deux modèles et les données expérimentales

5- EVALUATION DE LA PLATEFORME D'OPTIMISATION ATOUT

ATOUT est un nouveau logiciel sur lequel nous sommes amenés à faire un bêta-testeurs. Le but du travail est donc de faire un retour au département mathématique, car ce logiciel a été conçu et mis en place par ce département.

Dans cette optique, l'évaluation d'ATOUT ne portera que sur les alcanes linéaires. Ce qui signifie que nous aurons à régresser les paramètres des deux groupes CH₃ et CH₂ qui contiennent chacun 3 paramètres (donc 6 en tout).

Nous travaillerons sur cette base d'alcanes :

propane
butane
pentane
hexane
heptane
octane
nonane
décane

5.1 Présentation et mode fonctionnement d'ATOUT

ATOUT est un logiciel développé par le département mathématique de l'IFPEN, il contient des modèles et des lois statiques. Ce logiciel est multifonctionnel. Toutefois, dans le cadre de ce travail, le recours au logiciel ATOUT entendait répondre aux besoins suivants :

- Simple calcul en fonction des paramètres donnés.
- Calibrage /régression des paramètres.
- Étudier la sensibilité des paramètres.

La différence du couplage Atout-Hubopt et le couplage Carnot-Hubopt est que l'appel à l'optimiseur dans le second cas est inclus dans l'interfaceC alors que Atout interagit avec Hubopt au travers d'exécutables et des fichiers d'entrée / sortie.

On a vu dans la figure 13 (chapitre 4) l'appel avec Carnot : une régression est le résultat d'un lancement de l'exécutable interfaceC. Dorénavant, l'exécutable de l'interfaceC sera lancé par Atout (un peu comme dans une commande Batch), autant de fois qu'il y aura d'itérations. De ce fait, le fichier .Dat doit être défini comme argument de l'appel. Cela implique une modification de l'entête du programme principal :

```
void main () {... devient void main (int argc, char *argv[]) {...
```

Où argv contient le nom du fichier .Dat (sans l'extension).

ATOUT créera un répertoire par itération, dans lequel on trouvera les fichiers entrée et sortie qui auront été utilisés.

Direction

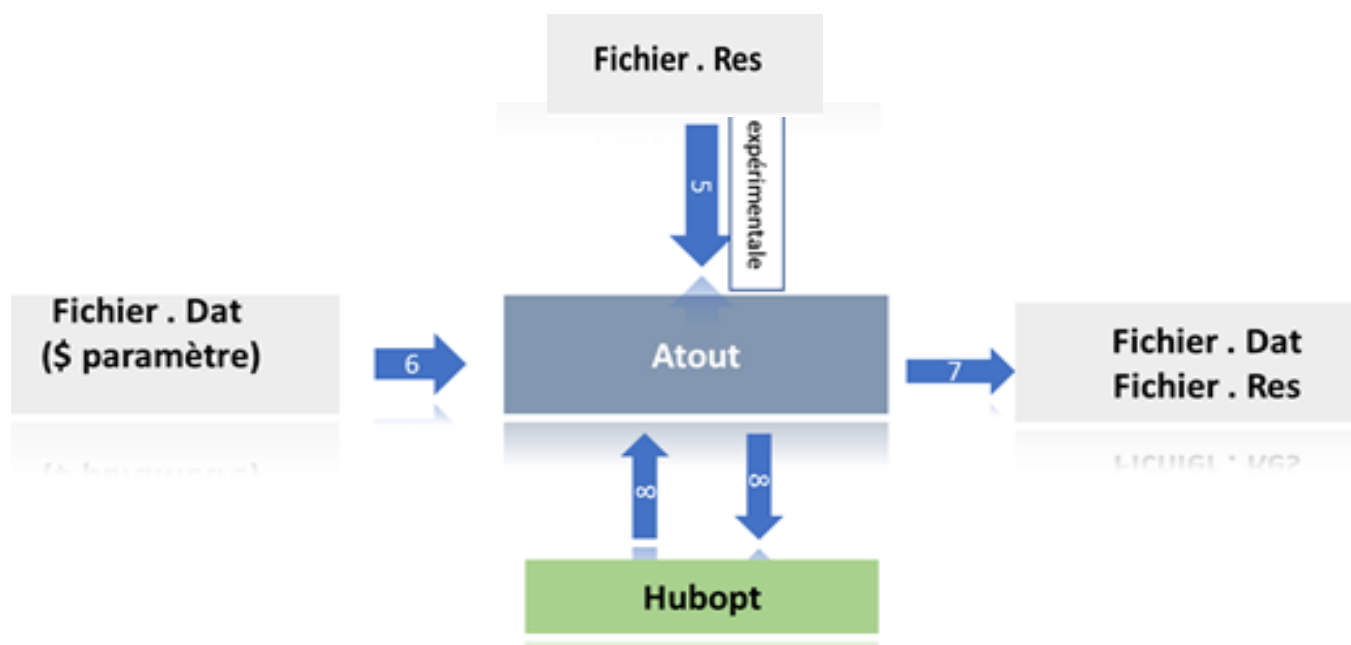


Figure 22 : exemple du couplage Atout-Hubopt

Le fichier entré (.DAT) :

Il y a une différence entre le fichier .Dat que nous donnons dans l'interfaceC pour Carnot : Ici le fichier .Dat contient le signe\$ suivi du nom de la variable qui devra être régressé (le même nom qu'on retrouvera dans le paramétrage d'ATOUT) (figure 23, à gauche). Lors de son exécution, ATOUT reconnaîtra ces balises et y mettra les valeurs numériques adaptées, avant de lancer l'exécutable interfaceC (qui, elle, fonctionne donc en mode calcul simple).

Fichier sortie (.out ou .Res) :

Après l'exécution de l'InterfaceC, en plus des fichiers de sortie habituels, il a fallu mettre en place l'écriture d'un ou plusieurs nouveaux fichiers (.out), formaté de telle manière qu'ils puissent être lus par Atout. Dans notre cas, nous en avons créé deux : un pour les pressions et un autre pour les volumes. Ces fichiers contiennent une ligne d'entête et ensuite la valeur numérique qui correspond au résultat du calcul. La figure 23, à droite, montre un exemple du fichier de pression : il contient deux colonnes. La première correspond aux valeurs expérimentales et la seconde aux valeurs calculées.

Direction

```

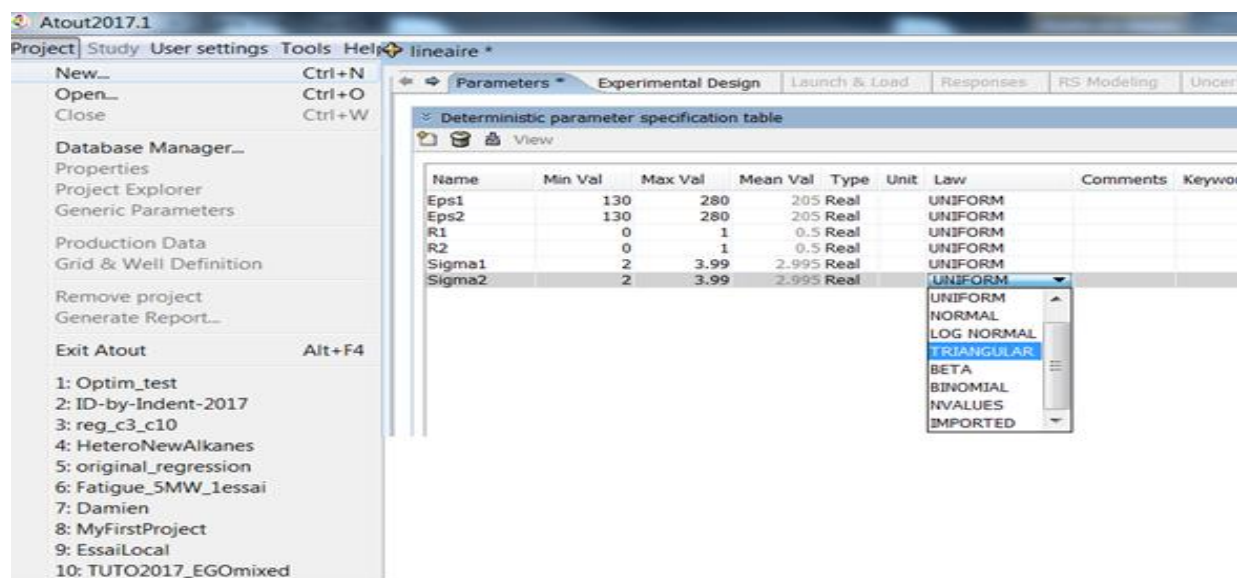
LOCALBANK
! Section 1 : Group parameters
! -----
! Alcane - alcene : !
! n°   MM(g/mol)   Tc*   Pc*   Om*   Eps/k   Sigma   Lambda
1      g          15    1.6781 0.019904 0.296   $Eps1   $Sigma1
2      g          14    3.492  0.010558 0.1469   $Eps2   $Sigma2
!
! Section 2 : Pure compound parameters
! -----
! Id_mol mc   n°_du_groupe id_du_groupe nb_voisins n°_voisin
!butane
106978 mc 1      1      1 2
106978 mc 2      2      2 1 3
106978 mc 3      2      2 2 4
106978 mc 4      1      1 3
!
!
END
!
! Exemple of pure compound properties calculation (vapor pressure and
! -----
! using the DIPPR correlation as reference values for Psat and Vliq
ChemID PRESS
!butane
106978 PRESS 1 101 66.343 -4363.2 -7.046 0.0000094509 2
106978 VLIQ 1 105 1.0677 0.27188 425.12 0.28688 0
!
END
END
END FILE

```

PRESS_exp	PRESS_sim
0.000167878	0.000175127
0.678222	0.646276
82.7722	77.7998
1798.41	1692.98
14912.2	14048.6
68982.2	64905.1
219439	206245
543473	510944
1.13291e+006	1.06638e+006
2.09225e+006	1.97082e+006
3.54487e+006	3.33545e+006
1.72239	1.67261

Figure 23 : fichier .Dat d'Atout à gauche et fichier.res d'Atout à droite

Le logiciel ATOUT se présente sous cette forme :



➤ Simple calcul en fonction des paramètres donnés dans ATOUT

Cette étape consiste à donner des paramètres puis lancer un calcul simple sur un modèle choisi. Cependant, pour lancer un calcul dans ATOUT, il y a des procédures à suivre en cliquant sur les onglets suivants :

Projet : C'est l'endroit dans lequel l'on doit d'abord créer un répertoire où seront enregistrés plusieurs travaux.

Direction

Paramètres : permet de rentrer le domaine des paramètres ou l'on voudrait faire la régression (le nom des paramètres donné ici doit correspondre exactement aux noms donnés après la balise \$ dans le fichier .Dat)

Parameters											
Experimental Design											
Launch & Load											
Responses											
RS Modeling											
Uncertainty Analysis											
Deterministic parameter specification table											
Name	Min Val	Max Val	Mean Val	Type	Unit	Law	Comments	Keyword (if empty, "name" is used)	Active	Controllable	Def Val
Eps1	190	215	202.5	Real		UNIFORM			<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Eps2	245	270	257.5	Real		UNIFORM			<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
R1	0.7	0.8	0.75	Real		UNIFORM			<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
R2	0.4	0.5	0.45	Real		UNIFORM			<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Sigma1	2.5	3.9	3.2	Real		UNIFORM			<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Sigma2	2.7	3.9	3.3	Real		UNIFORM			<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	3.041

Experimental design : permet d'initialiser les paramètres de départ ou de construire des paramètres initiaux de façon aléatoire dans l'intervalle proposé.

new_dom_sans_prop *

Parameters

Experimental Design

Launch & Load

Responses

RS Modeling

Uncertainty Analysis

Design List

Name	Type	Parameters	Experiments
userDefinedDesign	UserDefined	6	1
latinHypercubeDesign	LH	6	60

Simulations List

Sim	Eps1	Eps2	R1	R2	Sigma1	Sigma2	userDefinedDesign	latinHypercubeDesign	No Design	Third Party Results
Sim 1	203.525	255.931	0.749	0.413	3.591	3.895				
Sim 2	192.966	260.678	0.71	0.492	3.734	3.127				
Sim 3	190.847	266.61	0.725	0.442	3.093	2.842				
Sim 4	203.559	249.237	0.749	0.437	3.354	3.147				
Sim 5	205.678	252.627	0.795	0.449	2.88	2.781				
Sim 6	195.085	247.966	0.731	0.431	3.853	3.473				
Sim 7	198.898	250.085	0.775	0.446	3.544	3.351				
Sim 8	191.695	262.373	0.705	0.468	2.547	3.717				
Sim 9	197.627	245.424	0.763	0.483	3.686	2.741				
Sim 10	213.305	266.186	0.773	0.464	3.236	3.514				

Launch & Load : cet onglet permet de configurer l'optimiseur en définissant les fichiers nécessaires au calcul, la fonction objectif et de lancer le calcul.

new_dom_sans_prop

Parameters

Experimental Design

Launch & Load

Responses

RS Modeling

Uncertainty Analysis

General Simulation Settings

Simulator: dom2

Simulation Directory (Host): C:\Users\babew\Desktop\atout\reg_c3_c10\reg_sans_propane_domaine2\ (local)

Simulations

Simulation	Directory	Host	Status	Lauchin...	Duration	Third Par...
Sim 1	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 2	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 3	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 4	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:01	
Sim 5	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:01	
Sim 6	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 7	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 8	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 9	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:03	
Sim 10	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 11	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 12	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:01	
Sim 13	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 14	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:01	
Sim 15	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:01	
Sim 16	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 17	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 18	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 19	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:01	
Sim 20	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 21	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 22	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 23	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 24	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	
Sim 25	NEW_DO...	local	ended	2017-08-...	00:00:02	

Host Facilities

Host for selected simulations ended by user Simulator-Host Links

Refresh

Launch

Launch All

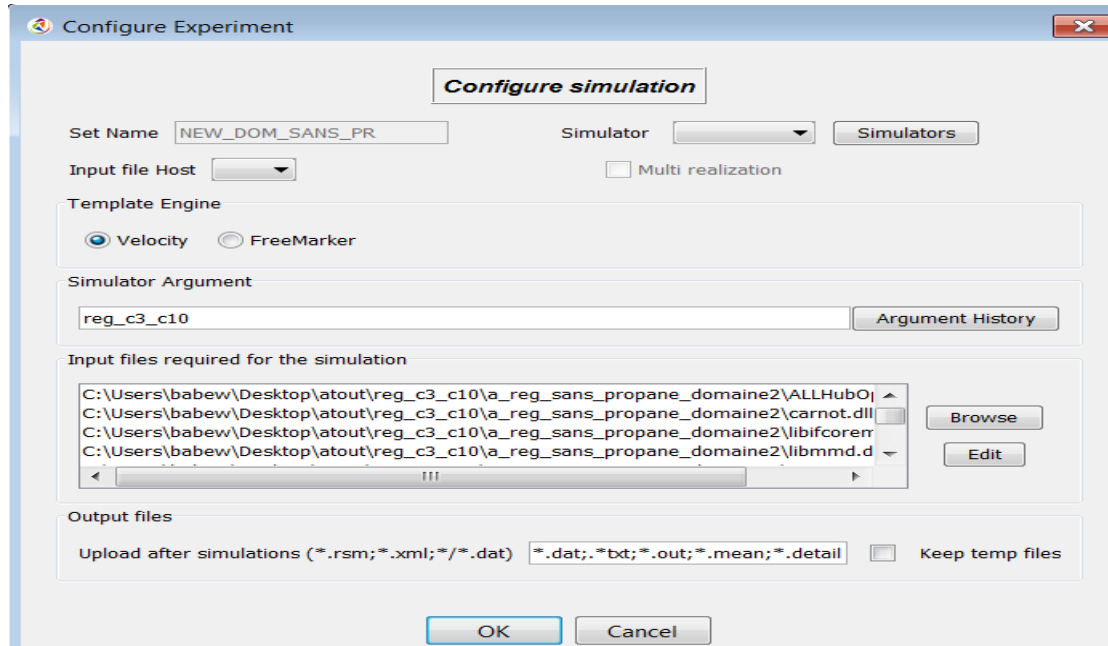
Dispatching: Dynamic Static Stop

Adaptive Launch

Show Adaptive Launch

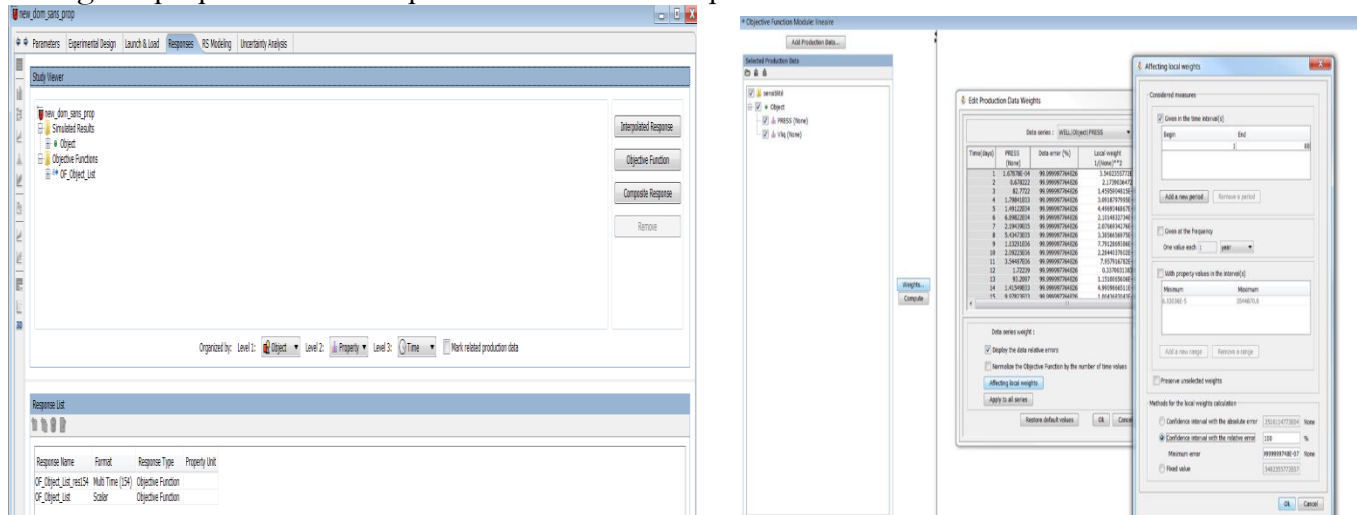
Direction

Dans l'onglet 'Launch & Load, on trouve le bouton **Configure experiment** : il ouvre une nouvelle fenêtre qui permet de faire la configuration du fichier à utiliser. Elle consiste à donner le fichier d'entrée et le modèle (hetero) à utiliser en fonction de l'exécutable que l'on choisit. Cette configuration permet de donner la librairie de Carnot à Atout et elle permet aussi de relier Hubopt à Atout dans le but de lancer l'optimisation. Cette étape permet de demander à Atout les fichiers de sortie tel que .Dat, .Txt, .out, .mean ... qui nous intéressent pour continuer notre étude.



Un second bouton dans la fenêtre 'Launch & Load' est nommé « Load Results ». Il permet de charger les données calculées dans réponse.

Réponse : permet d'afficher les résultats du calcul (en particulier, la fonction objectif) pour chaque jeu de paramètres. Mais avant de pouvoir afficher ces résultats, l'on calcule la fonction objectif en cliquant sur **objective function** (à droite de l'image 1) et on obtient directement l'image 2 qui permettra d'importer les données expérimentales.



Direction

➤ Calibration /régression des paramètres dans ATOUT

Ces deux termes **Calibration et régression** sont utilisés de la même manière. Ils permettent de chercher les meilleurs paramètres dans un intervalle donné pour optimiser la fonction objectif. La fonction objectif est la somme des écarts relatifs au carré des différentes propriétés que nous cherchions et elle est sous la forme suivante :

$$F_{\text{objectif}} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{n_p} \left(\frac{P_{i_{\text{cal}}} - P_{i_{\text{exp}}}}{P_{i_{\text{exp}}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_{V_{\text{liq}}}} \left(\frac{V_{\text{liq}_{i_{\text{cal}}}} - V_{\text{liq}_{i_{\text{exp}}}}}{V_{\text{liq}_{i_{\text{exp}}}}} \right)^2 \right\}$$

Pour faire la calibration/régression, il faut avant tout obligatoirement faire l'étape de << simple calcul en fonction des paramètres donnés >>, puis on lance la régression/calibration en adaptant le mode calcul à celui de Carnot. Pour adapter ATOUT à Carnot, il a fallu modifier le fichier XML de Atout.

Pour faire de l'optimisation avec Atout, l'on utilise Hubopt dans lequel on fait appel un mode d'optimisation qui est **Algorithme GAUSS NEWTON** codé en langage **C++**.

Algorithme (GAUSS NEWTON)

L'algorithme de Gauss-Newton est une méthode de résolution des problèmes de moindres carrés non linéaires. Elle peut être vue comme une modification de la méthode de Newton dans le cas multidimensionnel afin de trouver le minimum d'une fonction (à plusieurs variables). Mais l'algorithme de Gauss-Newton est totalement spécifique à la minimisation d'une somme de fonctions au carré et présente le grand avantage de ne pas nécessiter les dérivées secondes, parfois complexes à calculer.

Optimisation: On a: $\|f(x)\|_2^2 = \sum_{i=1}^{n_d} \frac{(d_i^{\text{sim}} - d_i^{\text{obs}})^2}{(d_i^{\text{sim}})^2} \rightarrow \min$

d^{sim} = représente la pression vapeur P^σ ou volume liquide V^{liq} calculés avec un modèle et dépend des paramètres (ϵ, σ, m) de la régression sur les molécules.

d^{obs} = représente la pression vapeur P^σ ou volume liquide V^{liq} expérimentales

X : représente les paramètres (ϵ, σ, m) .

For k = 0, 1, 2, ...

Calculer $f(x_k)$ et $f'(x_k)$

Déterminer Δx_k de $\|f(x_k) + f'(x_k) \Delta x_k\|_2 \rightarrow \min$ (moindre carrés)

$$x_{k+1} = x_k + \Delta x_k$$

End for

Direction

➤ *Etudier la sensibilité des paramètres*

L'étude de la sensibilité sur les paramètres consiste à déterminer le/les paramètres les plus influents dans l'équation d'état PC-SAFT sur le logiciel ATOUT.

Avant d'aboutir à cette étape, il est impératif de valider les deux premières étapes c'est dire :

- Simple calcul en fonction des paramètres donnés
- Calibrage /régression des paramètres.

À la fin de l'étape Calibrage /régression des paramètres, on retient les paramètres qui donne la bonne solution. Ensuite l'on fait une petite étude aux alentours de la solution en retenant tous les points proches de la solution.

Après ces deux étapes, il faut créer un autre projet de travail sur Atout uniquement pour la sensibilité. Et dans ce fichier l'on suit les procédures suivantes :

- Initialiser les paramètres en rétrécissant le domaine des paramètres au tour de la solution
- Lancer un adapter lunch dans le but de remplir les espace vide dans le nouveau domaine de chaque paramètre.
- Enfin, l'on visualise l'influence des paramètres puis on observe si l'on a fait une bonne régression par rapport au calcul de $Q2$ et d'évaluer le RMSE relative et absolu.

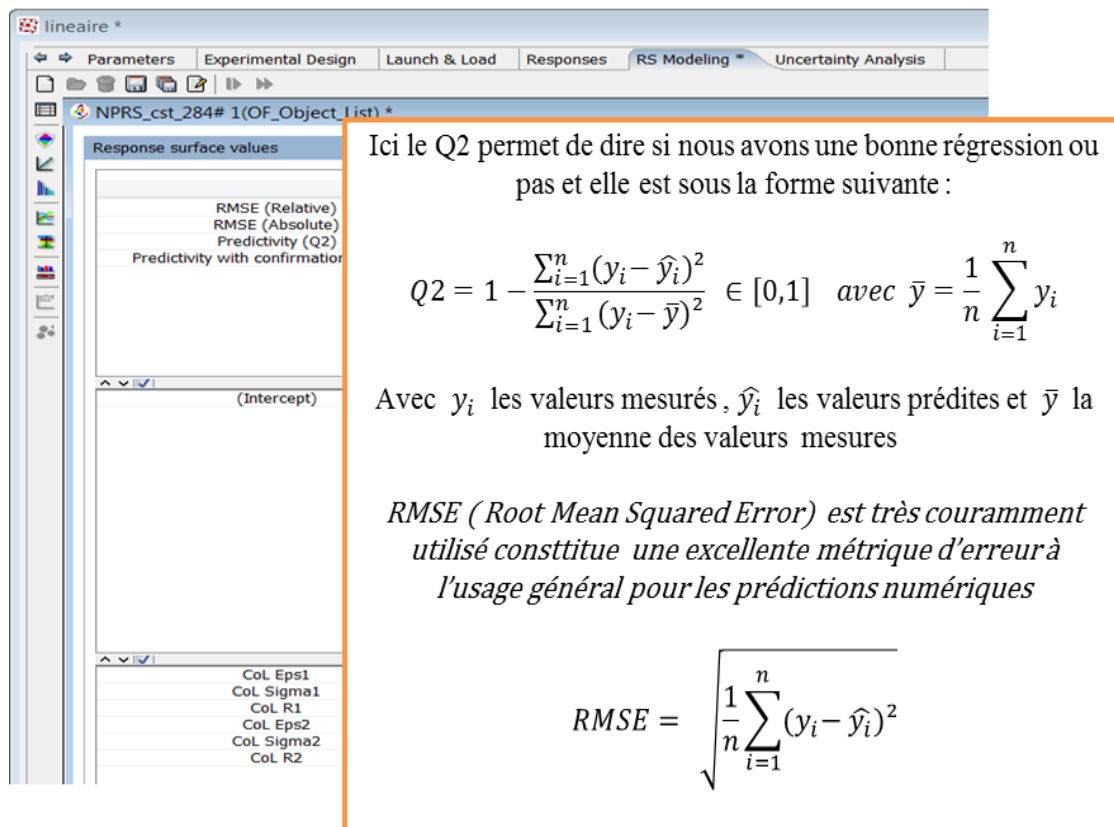


Figure 24 : figure montrant les différents onglets et l'intervention du domaine statistique dans Atout

5.2 Adaptation et résultats d'Atout par rapport à Carnot

Ici, nous allons faire des tests pour mieux adapter Atout à Carnot dans le but d'apporter des remarques objectives.

- Test 1 faire un calcul simple avec l'initialisation des paramètres.
- Test 2 faire de l'optimisation c'est-à-dire lancer la régression des paramètres.

• Test 1 : Initialisation

Dans cette première étape, nous voulons nous assurer que les résultats obtenus sont identiques, quel que soit le mode d'appel de Carnot (soit par l'InterfaceC directement, soit au travers d'ATOUT).

Pour mieux évaluer les résultats de sortie que fournit ATOUT relativement à Carnot, il faudrait rentrer les mêmes données de Carnot à ATOUT. C'est sur cette base que nous initialisons les mêmes paramètres de part et d'autre. Puis, en sortie, il est nécessaire d'avoir la même fonction objective dans Carnot et Atout.

C'est-à-dire :

$\forall, x_{\text{carnot}}$ et x_{Atout} tel que, $x_{\text{carnot}} = x_{\text{Atout}} = x_0$; on a : $f(x_0)_{\text{carnot}} = f(x_0)_{\text{Atout}}$

f : fonction objectif et x : representres les parametres

Toutefois la fonction objectif initialement dans Carnot était différente de celle de Atout.

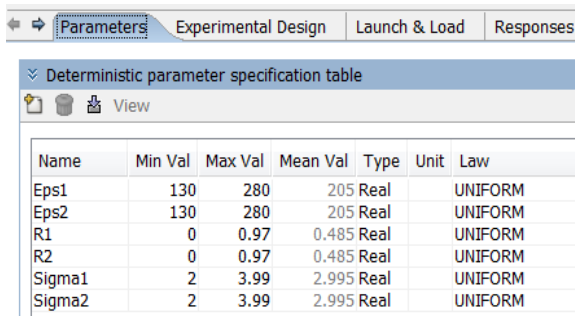
C'est-à-dire on avait dans Carnot :
$$F_{\text{objectif}} = \sqrt{\left\{ \sum_{i=1}^{n_p} \left(\frac{P_{i\text{cal}} - P_{i\text{exp}}}{P_{i\text{exp}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_{v\text{liq}}} \left(\frac{V_{\text{liq}i\text{cal}} - V_{\text{liq}i\text{exp}}}{V_{\text{liq}i\text{exp}}} \right)^2 \right\}}$$

Comme le but était d'adapter Atout à Carnot et vice versa pour mieux évaluer Atout alors l'on a également modifié cette fonction objectif telle qu'elle était écrite dans Atout.

C'est-à-dire :
$$F_{\text{objectif}} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{n_p} \left(\frac{P_{i\text{cal}} - P_{i\text{exp}}}{P_{i\text{exp}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_{v\text{liq}}} \left(\frac{V_{\text{liq}i\text{cal}} - V_{\text{liq}i\text{exp}}}{V_{\text{liq}i\text{exp}}} \right)^2 \right\}$$

Direction

Application dans ce travail :

Carnot	ATOUT																				
<div>Paramètres initiaux avant la régression</div> <div><table><tr><td>EPS1 =181.49</td><td>EPS2 =157.23</td><td>R1= 0.77247</td><td>R2 = 0.7912</td><td>Sigma1 = 3.6937</td><td>Sigma2= 3.0207</td></tr></table></div>	EPS1 =181.49	EPS2 =157.23	R1= 0.77247	R2 = 0.7912	Sigma1 = 3.6937	Sigma2= 3.0207	<div>Paramètres initiaux avant la régression</div> <div><table><tr><td>Sim</td><td>Eps1</td><td>Eps2</td><td>R1</td><td>R2</td><td>Sigma1</td><td>Sigma2</td></tr><tr><td>sim 1</td><td>181.49</td><td>157.23</td><td>0.77247</td><td>0.7912</td><td>3.6937</td><td>3.0207</td></tr></table></div>	Sim	Eps1	Eps2	R1	R2	Sigma1	Sigma2	sim 1	181.49	157.23	0.77247	0.7912	3.6937	3.0207
EPS1 =181.49	EPS2 =157.23	R1= 0.77247	R2 = 0.7912	Sigma1 = 3.6937	Sigma2= 3.0207																
Sim	Eps1	Eps2	R1	R2	Sigma1	Sigma2															
sim 1	181.49	157.23	0.77247	0.7912	3.6937	3.0207															
<div>Domaines de chaque paramètre dans lequel on souhaite faire la régression</div> <div><pre>!Descriptors alkane (contient CH3, CH2 group REG Eps1 GRP 2 5 130 280 Sigma1 GRP 2 6 2 3.99 R1 GRP 2 26 0 0.97 Eps2 GRP 1 5 130 280 Sigma2 GRP 1 6 2 3.99 R2 GRP 1 26 0 0.97 END</pre></div>	<div>Domaines de chaque paramètre dans lequel on souhaite faire la régression</div> <div></div>																				
<div>Fonction objectif obtenu sur les paramètres initiaux</div> <div>$f(x_0)_{carnot} = 903.555$</div>	<div>Fonction objectif obtenu sur les paramètres initiaux</div> <div>$f(x_0)_{ATOUT} = 903.555$</div>																				

Remarque : Sur cette étape, les résultats obtenus sur Carnot et ATOUT sont identiques.

Les modifications suivantes ont dû être apportées à l'InterfaceC pour avoir les résultats identiques:

Problèmes rencontrés qui étaient à la base des résultats différents de Carnot et Atout .

1. Dans certains cas, le calcul peut ne pas converger (cas où Carnot renvoie un message d'erreur). Dans ce cas, l'InterfaceC mettait par défaut une contribution grande (999) à la fonction objectif dans les résultats fournis par Atout. Cependant, à ce même point où nous

Direction

rencontrons cette explosion dans Atout, Carnot, lui, utilise par défaut une contribution nulle dans la fonction objectif.

2. Le dernier point du volume Atout en faisant de la regression utilise la partie du code Carnot qui permet de faire un simple calcul donc utilise tous les points des propriétés (pression de vapeur et volume liquide) car son fonctionnement est différent de celui de Carnot. Carnot, lui, n'utilise pas le dernier point de volume liquide en faisant de la regression. Comme l'objectif est d'évaluer ATOUT en fonction des résultats que fournit Carnot l'on procède à l'adaptation d'ATOUT au fonctionnement de Carnot.

Solutions apportées pour mieux adapter Atout à Carnot.

À ce sujet une modification du code c++ de Carnot a été faite.

Dès lors, les derniers points des volumes liquides ne sont plus pris en compte car ces derniers sont des points qui ne suivent pas la corrélation fournie par la DIPPR (base de données expérimentales). L'application de ce raisonnement s'inscrit dans le but de ne pas avoir une différence de résultats obtenus par Atout et Carnot (voir la partie 4.1).

Pour remédier à cela dans le code C++, nous avons remplacé les données calculées à chaque dernier point des volumes liquides par la valeur expérimentale issue de la DIPPR.

Ce changement permettait d'avoir aucune contribution dans la fonction objectif car en faisant l'écart des données expérimentales et données calculées, on obtient zéro. En fin de compte, ce changement a permis de fonctionner comme Carnot à ce niveau.

• Test 2 : L'optimisation

Nous avons montré que Carnot et Atout sont bien sur la même longueur d'onde relativement aux données initiales. Sur cette base, on lance la régression des paramètres dans le but d'optimiser la fonction objectif donc d'être plus proche des données expérimentales.

Toutefois, avant de lancer la regression dans Atout, il est nécessaire d'adapter Atout à Carnot. Et pour ce faire, il y a principalement deux grandes étapes :

La première consiste à modifier le fichier XML qui est incorporé dans Atout pour avoir les mêmes mode d'optimisation. Cependant avant de lancer la régression des paramètres l'on doit s'assurer que nous utilisons la même méthode d'optimisation que Carnot. Cette étape consiste principalement à adapter ATOUT à Carnot. Pour pallier à ce problème nous modifions le fichier XML qui est incorporer dans ATOUT tel que :

Direction

Dans Carnot nous avons :

```
// perturbation min/ini/max pour les différences finies et la globalisation
AddHubOptNumOption(pb, "PERTURBATION_MIN", 1.e-15);
AddHubOptNumOption(pb, "PERTURBATION_INI", 1);
AddHubOptNumOption(pb, "PERTURBATION_MAX", sq_nPar);

// fixed step lenght for finite differences
AddHubOptNumOption(pb, "FINITE_DIFF_STEP", 1.e-4);

//////// SQPAL OPTIONS //////////
//Choose solver (SQPAL if the default solver)
AddHubOptIntOption(pb, "SOLVER", 0); // Uncomment this line

// Dog-Leg
AddSQPALIntOption(pb, "GLOBALIZATION", 1);
```

Pour adapter ATOUT en Carnot nous avons changé des consignes dans le fichier XML de ATOUT :
Initialement nous avions les consignes en noirs et après modifications nous avons utilisé les consignes en rouge

```
<!-- 0(SQPAL) 1(SQA) 2(CMAES) 3(DONLP2) 4(IPOPT) 5(PORT) 6(BOBYQA) 7(COBYLA) -->
<SOLVER>1</SOLVER> <SOLVER>0</SOLVER>

<PERTURBATION>
  <!--relative maximal parameter perturbation-->
  <MAX>1</MAX> <MAX>3</MAX> (on prend ici  $\sqrt{\text{nbre de parametres}} = \sqrt{6} \approx 3$ )
  <!--relative minimal parameter perturbation-->
  <MIN>1e-04</MIN> <MIN>1.e-15</MIN>
  <!--relative initial parameter perturbation-->
  <INI>0.1</INI> <INI>1</INI>
</PERTURBATION>

<!--step length for gradient computation by finite differences: if 0 automatic tuning-->
<FINITE_DIFF_STEP>0</FINITE_DIFF_STEP> <FINITE_DIFF_STEP>1.e-04</FINITE_DIFF_STEP>

<!--0(Line Search Armijo_Han), 1(Dog-Leg Trust Region), 2(Levenberg-marquardt) -->
<GLOBALIZATION>2</GLOBALIZATION> <GLOBALIZATION>1</GLOBALIZATION>
```

Après ces différentes modifications, l'on procède ensuite au lancement de l'optimisation en régressant chaque paramètres sur son domaine spécifique.

Le but de l'optimisation est d'obtenir dans ATOUT les mêmes résultats de sortie que dans Carnot. En clair, il s'agit d'avoir les mêmes paramètres et la même fonction objectif en sortie pour une même initialisation, c'est-à-dire :

$\forall x_0$ on a : $x_{\text{carnot}_{\text{final}}} = x_{\text{Atout}_{\text{final}}}$ donc $f(x_{\text{carnot}_{\text{final}}})_{\text{carnot}} = f(x_{\text{Atout}_{\text{final}}})_{\text{Atout}}$
 f : fonction objectif et x : representres les parametres

Direction

Application lors de la régression sur les paramètres des alcanes linéaires qui CH₃ et CH₂ et qui

CARNOT	ATOUT																		
<div>Paramètres obtenu après régression</div> <table><tr><td>EPS1 =203.275</td><td>EPS2 =255.821</td><td>R1= 0.750337</td><td>R2 = 0.413399</td><td>Sigma1 = 3.58799</td><td>Sigma2= 3.89467</td></tr></table>	EPS1 =203.275	EPS2 =255.821	R1= 0.750337	R2 = 0.413399	Sigma1 = 3.58799	Sigma2= 3.89467	<div>Paramètres obtenu après régression</div> <table><tr><td>Eps1</td><td>Eps2</td><td>R1</td><td>Sigma1</td><td>R2</td><td>Sigma2</td></tr><tr><td>203.524</td><td>255.9307</td><td>0.7493</td><td>3.5914</td><td>0.4129</td><td>3.89470</td></tr></table>	Eps1	Eps2	R1	Sigma1	R2	Sigma2	203.524	255.9307	0.7493	3.5914	0.4129	3.89470
EPS1 =203.275	EPS2 =255.821	R1= 0.750337	R2 = 0.413399	Sigma1 = 3.58799	Sigma2= 3.89467														
Eps1	Eps2	R1	Sigma1	R2	Sigma2														
203.524	255.9307	0.7493	3.5914	0.4129	3.89470														
<div>Fonction objectif obtenu sur les paramètres après de régression</div> $f\left(x_{carnot_{final}}\right)_{carnot} = 0.11$	<div>Fonction objectif obtenu sur les paramètres après de régression</div> $f\left(x_{Atout_{final}}\right)_{Atout} = 0.11$																		

contiennent 6 paramètres.

Après plusieurs modifications de part et d'autre, ces résultats révèlent qu'en terme d'optimisation ATOUT restitue les mêmes fichiers de sortie que Carnot selon les applications que faites dans ce travail.

5.3 Études de sensibilités des paramètres

Cette partie permettra de déterminer le/les paramètres les plus sensibles lors de la régression . La sensibilité dans ce contexte est le paramètre qui, pour une légère variation, modifie énormément notre fonction objectif.

Pour remédier a cela nous étudierons les points (paramètres) qui sont proches de la solution obtenue sur la régression. Les étapes de cette étude sont :

- Faire une nouvelle étude hors de l'étude de la régression
- Restreindre le domaine de chaque paramètre vers de la solution
- Construire un plan d'expérience proche de la solution
- Lancer un simple calcule (voir la partie 5.1)
- Calculer le Q₂ pour confirmer la qualité de la régression.
- Visualiser la surface de réponse si on a une bonne régression.

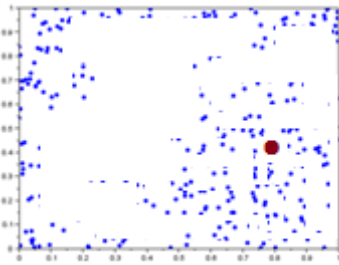
Direction

• Les descriptifs des démarches pour faire une sensibilité:

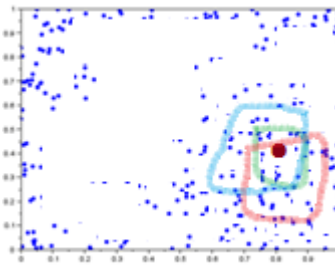
L'étude de sensibilité avec ATOUT est complexe et dépend du domaine d'étude.

- Pour la complexité, deux études proches de la solution seront faites en faisant varier le domaine des paramètres vers la solution.

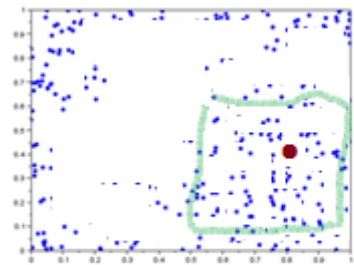
C'est-à-dire :



Le point rouge représente les paramètres pour lesquels notre fonction objectif est minimal : Solution obtenue en faisant après régression



1^{ère} étude de sensibilité autour du point rouge : on restreint le domaine initial



2^{ème} étude de sensibilité autour du point rouge : en augmentant un peu le domaine de l'étude 1

- Sur un nouveau domaine restreint on lance un plan d'expérience dans Atout appelé Latin hyper cube design (LHDs). Ce plan d'expérience est lancé dans le but de couvrir au maximum le nouveau domaine pas des paramètres. Avoir plus de points permettra de valider régression.
- Après avoir rempli le nouveau domaine restreint, on calcule le coefficient de corrélation Q^2 qui permet de dire s'il y a une bonne régression ou pas et elle est sous la forme suivante :

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \in [0,1] \quad \text{avec} \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

Avec y_i les valeurs mesurées, \hat{y}_i les valeurs prédites et \bar{y} la moyenne des valeurs mesurées

RMSE (Root Mean Squared Error) est très couramment utilisé. Elle constitue une excellente métrique d'erreur à l'usage général pour les prédictions numériques :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}$$

Direction

• Les résultats de notre 1ère étude :

Avant tout résultat, le propane fut retiré dans cette partie du travail pour des raisons informatiques inconnues. Le problème était que le code n'arrivait pas à lire convenablement les propriétés (pression et volume liquide) du propane dans le fichier .dat .

Parameters						
Experimental Design						
Launch & Load						
Responses						
Deterministic parameter specification table						
Name	Min Val	Max Val	Mean Val	Type	Unit	Law
Eps1	130	280	205	Real		UNIFORM
Eps2	130	280	205	Real		UNIFORM
R1	0	0.97	0.485	Real		UNIFORM
R2	0	0.97	0.485	Real		UNIFORM
Sigma1	2	3.99	2.995	Real		UNIFORM
Sigma2	2	3.99	2.995	Real		UNIFORM

Domaine initiale sur lequel on a fait la régression

Name	Min Val	Max Val	Mean Val	Type	Unit	Law
Eps1	200	205	202.5	Real		UNIFORM
Eps2	250	260	255	Real		UNIFORM
R1	0.6	0.8	0.7	Real		UNIFORM
R2	0.35	0.5	0.425	Real		UNIFORM
Sigma1	3.5	3.8	3.65	Real		UNIFORM
Sigma2	3.7	3.9	3.8	Real		UNIFORM

Domaine restreint pour faire la 1ère étude

Response surface values

	Value
RMSE (Relative)	50.603287778803 %
RMSE (Absolute)	38.26756221274
Predictivity (Q2)	0.950818651923
Predictivity with confirmation runs (38)	0.952251469111

Résultat sur le Q2 et le RMSE sur la 1ère étude

Sur ces figures il apparaît que lorsqu'on restreint le domaine proche de la solution de chaque paramètre on a une bonne prédiction Q_2 donc on obtient une bonne régression dans ce nouveau domaine.

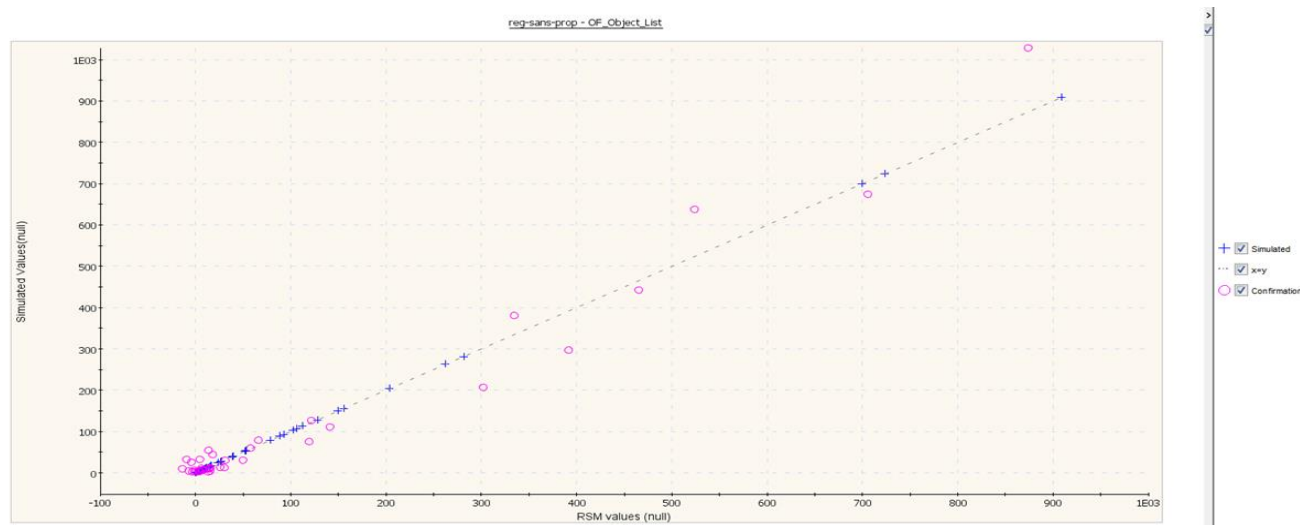


Figure 25 : Droite de régression, en bleu ce sont les points obtenu du plan d'expériences autour de la solution et en roses ce sont les points (paramètres) pour valider le modèle tout cela représenté en fonction de la fonction objectif

Direction

Une fois la bonne régression obtenue sur ce domaine nous poursuivons l'étude en cherchant le paramètre qui varie le plus. Ce paramètre représentera celui qui a le plus d'impact dans le calcul de la fonction objectif lors de la régression.

Pour cela nous allons visualiser sur Atout la variabilité de chaque paramètre en fonction de son domaine. (Voir figure 26).

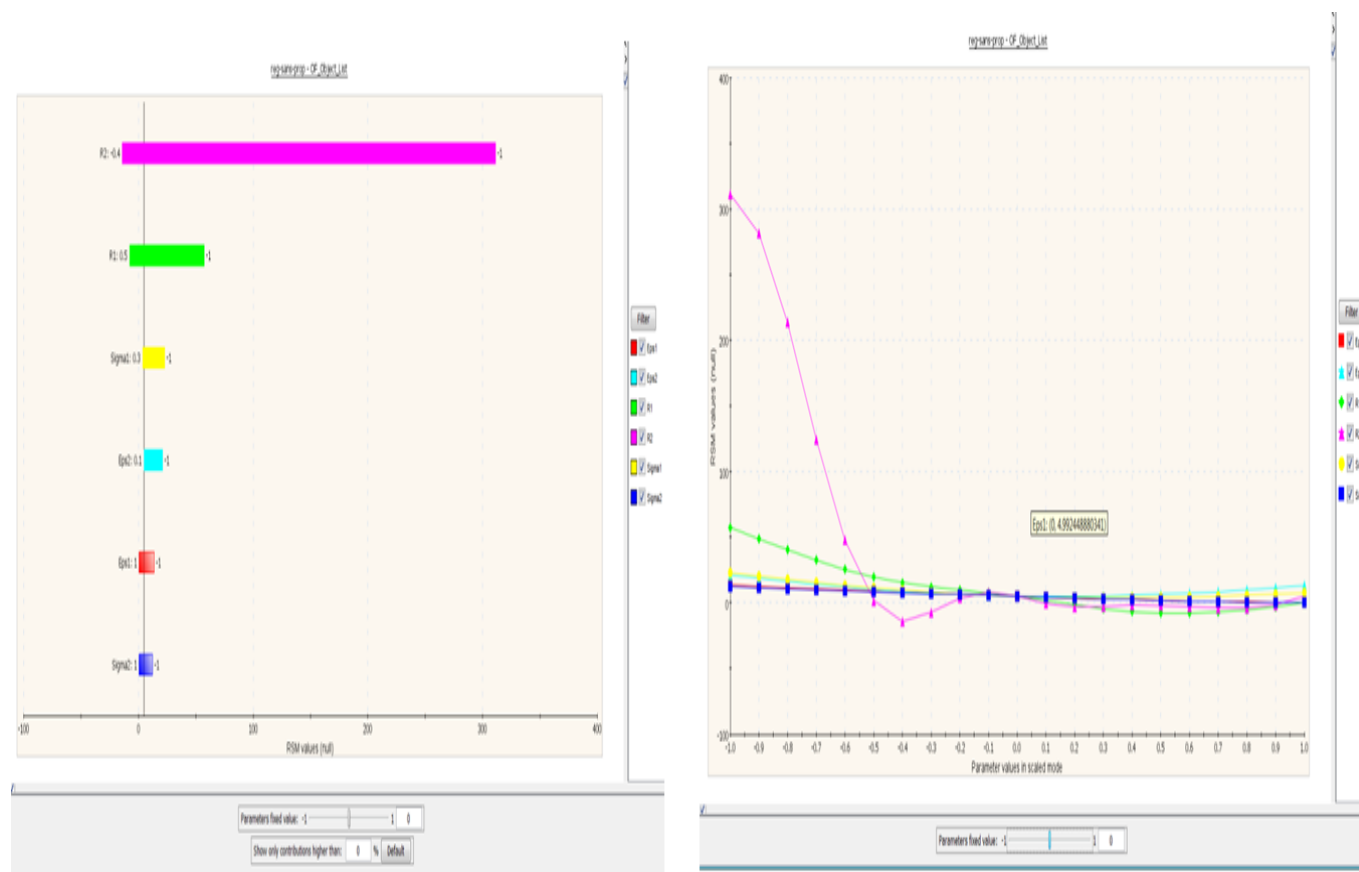


Figure 26 : la 1^{ère} montre le/les paramètre(s) qui a/ont plus d'impact dans le calcul de la fonction objectif et la 2^{ème} montre comment varie les paramètres dans le domaine

D'après la figure 26 le paramètre le plus influant dans le calcul de la fonction objectif est R2 ensuite R1. R2 et R1 représentent la longueur de chaîne (m) de façon respective des groupes CH₂ et CH₃ (ici on travaille sur le N-alcanes).

Direction

Pour certifier le résultat de la figure 26 et pour déterminer les domaines sensibles du paramètre le plus influant nous allons représenter plusieurs graphiques de la fonction objectif (voir figure 27) en fonction des paramètres et en faire une analyse.

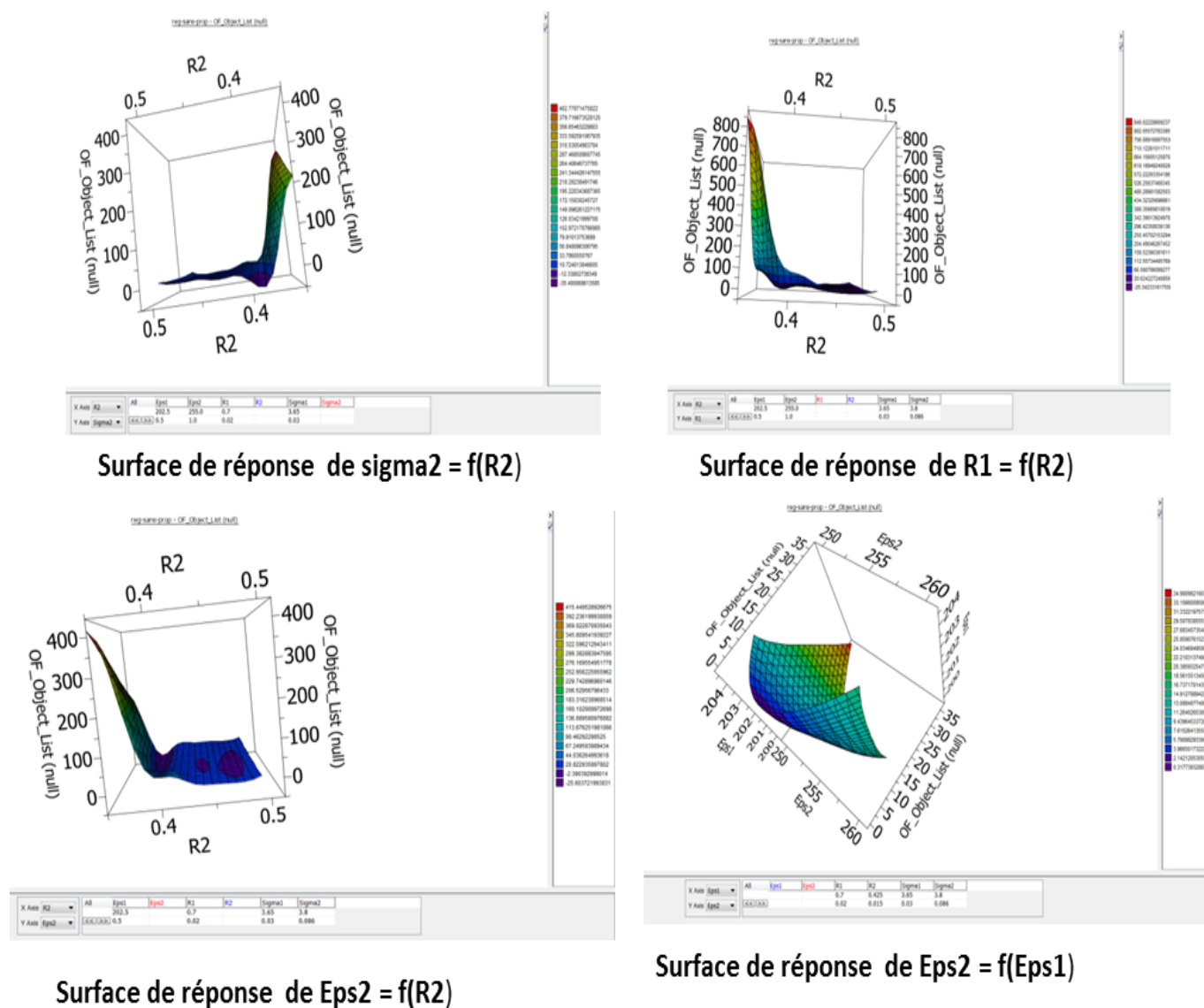


Figure 27 : surface de réponse de la fonction objectif dépendant des paramètres

D'après la figure 27, l'on constate qu'il y a des semblants de minimum local sur chaque courbe qui dépend du paramètre R2. Puis on observe les domaines sur lesquels le paramètre R2 est beaucoup sensible c'est-à-dire Pour $0 < R2 < 0.4$ la fonction objectif explose et pour $0.4 < R2 < 0.5$ la fonction objectif reste cohérente

Pourtant sur la courbe ne visualisant pas le paramètre R2 on voit immédiatement qu'on a un seul bon point dans tout le domaine sur lequel la fonction objectif atteint son minimum.

Direction

Pour conclure cette analyse de sensibilité l'on observe l'impact de chaque paramètre en % dans la fonction objectif pendant la régression : ces résultats proviennent des indices de sobol. Ici primary effect correspond aux indices de sobol de premier ordre et total effect au indice de sobol total.

Notre objectif est donc d'estimer l'indice de sobol de premier ordre (primary effect) de chaque paramètre :

$$S_i = \frac{\text{Var}(E(D | x_i))}{\text{Var}(D)}$$

L'indice de sensibilité totale T_i (total effect) correspond aux sommes des Indices faisant intervenir X_i :

$$T_i = \frac{E(\text{Var}(D | x_j, j \neq i))}{\text{Var}(D)}$$

Avec x_i : les paramètres et D : l'ensemble de tous les paramètres

Computed Effects		
Parameters	Total effect (%)	Primary Effect (%)
Eps1	0.27560006582	0.244950471094
Eps2	3.744390684995	1.272211835139
R1	39.8089343385...	11.711471192482
R2	81.1122952372...	54.588362621318
Sigma1	0.705664457963	0.104984500084
Sigma2	2.392711157153	0.758710631086
R1:R2	NA	26.526981352421
Sum of the effects (%)	128.039595941...	95.207672603623

Figure 28 : sensibilité de chaque paramètre en % selon le domaine choisi

Mais attention à ne pas éliminer une variable en se basant uniquement sur les indices de premier ordre : plutôt se baser sur T_i si possible

Ce résultat montre bien que les R2 sont les plus sensibles c'est-à-dire que pour une légère variation insignifiante de R2 la fonction objectif peut exploser.

Direction

• Les résultats de la 2ème étude

La deuxième étude consiste à augmenter le domaine des paramètres non dans l'étude 1 et on restreint le domaine des paramètres R2 et R1.

On a :

Name	Min Val	Max Val	Mean Val	Type	Unit	Law
Eps1	200	205	202.5	Real		UNIFORM
Eps2	250	260	255	Real		UNIFORM
R1	0.6	0.8	0.7	Real		UNIFORM
R2	0.35	0.5	0.425	Real		UNIFORM
Sigma1	3.5	3.8	3.65	Real		UNIFORM
Sigma2	3.7	3.9	3.8	Real		UNIFORM

Domaine 1ère étude



Name	Min Val	Max Val	Mean Val	Type	Unit	Law
Eps1	190	215	202.5	Real		UNIFORM
Eps2	245	270	257.5	Real		UNIFORM
R1	0.7	0.8	0.75	Real		UNIFORM
R2	0.4	0.5	0.45	Real		UNIFORM
Sigma1	2.5	3.9	3.2	Real		UNIFORM
Sigma2	2.7	3.9	3.3	Real		UNIFORM

Domaine pour faire la 2ème étude



Response surface values	
	Value
RMSE (Relative)	77.243270...
RMSE (Absolute)	38.297527...
Predictivity (Q2)	0.8728178...
Predictivity with confirmation runs (31)	0.9674897...

Résultat sur le Q2 et le RMSE sur la 2ème étude

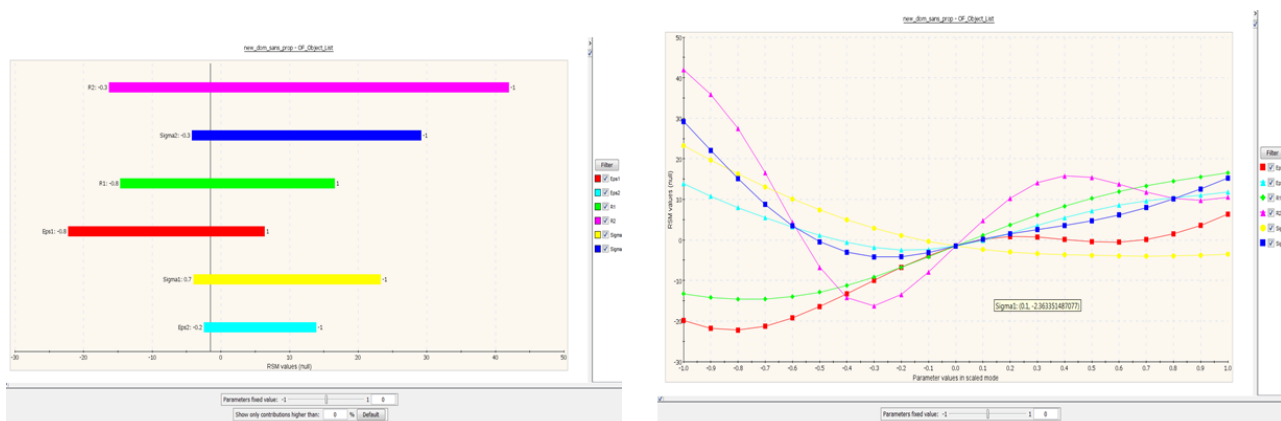


Figure 29 : la 1ère montre le/les paramètre(s) qui a/ont plus d'impact dans le calcul de la fonction objectif et la 2ème montre comment varie les paramètres

D'après la figure 29, pour une petite augmentation du domaine sur les paramètres non influant de la 1ère étude nous avons plus de variations sur ces paramètres.

Direction

Cependant les paramètres le plus influant dans le calcul de la fonction objectif sont R2 ensuite Sigma2. R2 et Sigma2 représentent de façon respective la longueur de chaîne (m) et le diamètre (σ) du groupe CH₂ (ici on travaille sur le N-alcanes).

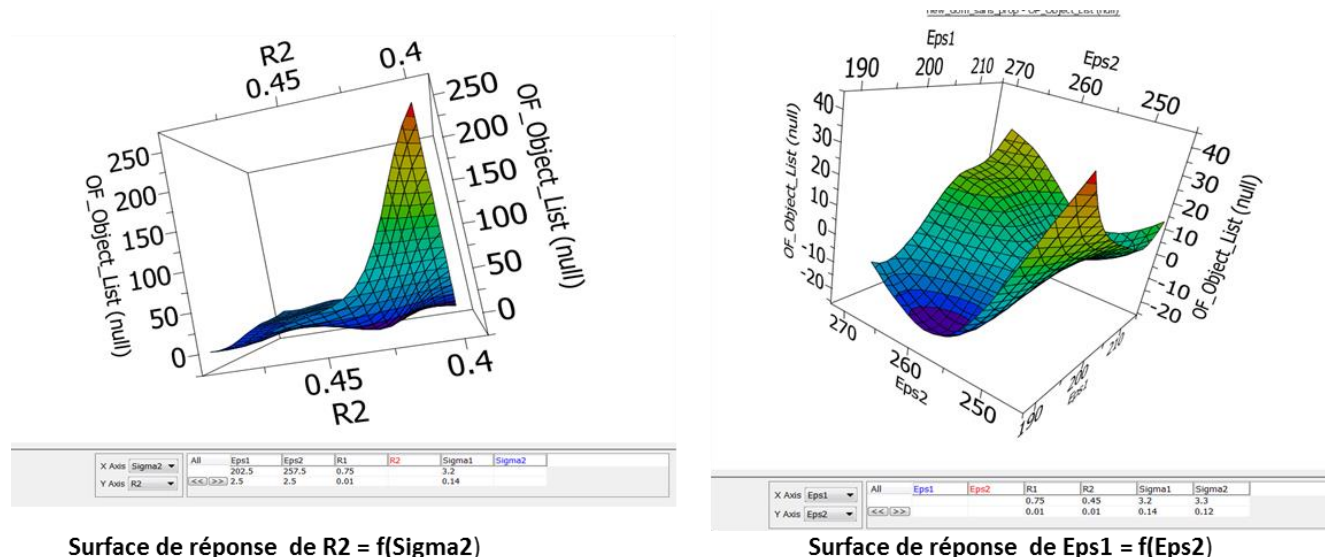


Figure 30 : surface de réponse de la fonction objectif dépendant des paramètres

Au regard de la figure 30 les paramètres Eps1, Eps2 et Sigma2 ont eu un certain impact dans la fonction objectif.

• Conclusion sur la sensibilité

À l'issu de ces deux études il semble légitime d'affirmer que la sensibilité ou l'impact des paramètres dans l'explosion de la fonction objectif dépend uniquement du domaine sur les deux modèles. Toutefois cette étude a permis de constater que le paramètre R2 a un grand impact, quels que soient les domaines proches de la solution. Cette remarque enjoint de faire attention au domaine de la longueur de chaîne (m) qu'à initialiser puis à tenir compte des chiffres significatifs de ces paramètres longueur de chaîne (m).

5.4 Conséquences ATOUT

Nous résumerons selon les différences exercices que nous avons eu à mettre en pratique sur ATOUT.

5.4.1 Avantages

- Facile à utiliser pour faire de l'optimisation car elle propose plusieurs initialisations. Dès lors, la question de la bonne initialisation ne se pose plus car il est possible d'entrer N

Direction

valeur initiales. Aussi, ATOUT lance la régression en commençant uniquement par le meilleur point initiale. Ce qui est différent de Carnot qui ne dispose que d'une seule initialisation. De plus l'optimiseur est obligé de commencer par ce point.

- ATOUT propose plusieurs méthodes pour faire de l'optimisation. Par exemple, il y a une méthode qui fait de l'optimisation en tenant compte de la surface de réponse.
- Ce logiciel donne également le choix pour les poids à affecter à chaque propriété. Il montre après calcul les différents écarts relatifs des propriétés sur chaque point et chaque molécule de façon directe pour le copier sur Excel
- Atout permet aussi de visualiser la surface de réponse. Ce qui est très avantageux pour mieux étudier les paramètres de sortie concernant le minimum local ou global. Il permet de comprendre la complexité de notre domaine en fonction des pentes que nous pouvons observer. Ainsi, la visualisation de la surface de réponse peut nous amener à restreindre notre domaine.
- ATOUT permet en outre de faire l'étude de la sensibilité des paramètres. Mieux, il permet de montrer si le modèle régresse bien ou pas. Cela est observable à travers la droite de régression ou en fonction du coefficient Q^2 sans qu'il soit nécessaire de faire le calcul soi-même.

5.4.2 Inconvénients

- Il peut parfois arriver que le logiciel ATOUT bug pour des raisons inconnues. Cela m'est arrivé ainsi qu'à un autre stagiaire de LYON.
- Sur Atout, il est impossible d'ouvrir simultanément deux projets. En effet, une telle démarche nécessite de fermer complètement le logiciel puis le ré ouvrir avant d'ouvrir un autre projet.
- Avant de coupler un optimiseur à ATOUT il faut au préalable paramétrer le fichier XML. Ce qui n'est pas évident pour un nouvel utilisateur, la preuve cela nous as pris plus de 2 mois avant de penser à cela.
- Avec ATOUT c'est l'utilisateur qui donne le nombre de simulation maximal que doit atteindre l'optimiseur avec de converger. Et il arrive souvent que le nombre que nous rentrons ne soit pas élevé pour atteindre la convergence. Et dans ces cas-là, il faut obligatoirement relancer la régression. Or dans Carnot si le calcul s'arrête, alors on a convergé, à moins qu'il y ait eu un problème en un point.

Direction

- Concernant le travail que je devais effectuer sur le logiciel ATOUT, la partie sensibilité en faisait partie. Mais la complexité de cette études émerge de ATOUT car ce logiciel oblige son utilisateur à restreindre le domaine à chaque fois ; ce qui implique de faire plus d'études sur différents domaines. Cette manière de procéder est fatigant pour l'utilisateur car il se pose la question du domaine à laquelle il faut se fier. De plus, c'est aussi coûteux en termes de mémoire pour ATOUT ; en faisant plusieurs études de sensibilité cela prend de la mémoire.

6- CONCLUSION ET PERSPECTIVES SUR TOUT LE TRAVAIL

Ce travail présente des résultats d'un premier modèle heterosegment de l'équation d'état PC-SAFT proposé par une équipe allemande (hetero_old) et un deuxième modèle heterosegment avec quelque modification de l'équation d'état PC-SAFT proposés par l'IFPEN (hetero_new). Ce travail présente également les conséquences d'un nouveau logiciel de régression et étude de sensibilité à travers un modèle heterosegment choisi.

Après avoir fait les études d'incertitudes sur chaque alcanes qui se trouvait dans la base de données en utilisant les enthalpies de vaporisation et les températures d'ébullition nous avons pu montrer qu'il y avait 3 alcanes (2-méthyl-octane, 4 et 5-méthyl-nonane) dont l'exclusion étaient impératifs pour mieux justifier et mieux comprendre les résultats que nous obtenions sur les différents modèles hetero après régression.

Une fois les molécules qui ne suivent pas la tendance identifiées, nous lançons les régressions par familles des alcanes et sur tout l'ensemble des alcanes en un seul étage (méthode A, méthode B) sur les deux modèles hetero en utilisant le couplage de Carnot-Hubopt. Cette étape nous a montré que l'écart entre les données expérimentales et les données calculées des propriétés (pression, volume liquide) des alcanes en utilisant le modèle hetero_old était meilleur que le modèle hetero_new. Ensuite elle montre également que la régression avec la méthode A est meilleure.

Par la suite nous avons gardé le modèle hetero_old dit meilleur et avons apporté une amélioration en tenant compte de la distance entre les groupes CH-CH car nous avons constaté qu'il y avait une dégradation lorsqu'on extrapolait sur les méthyles alcanes. Cette amélioration a été un avantage car cela a permis de réduire l'écart relatif des propriétés sur les méthyles alcanes avec le modèle hetero_old.

Comme ce travail consistait à évaluer le logiciel Atout nous avons lancé la régression sur un modèle hetero avec le couplage Atout-Hubopt en utilisant les alcanes linéaires et nous avons comparé les fichiers de sortie (fonction objectif, paramètre obtenu, nombres d'itération) et cela a montré qu'en adaptant Atout à Carnot, on obtient les mêmes résultats. Cet exercice déduit donc que le modèle hetero_old demeure toujours meilleur même sur Atout.

Direction

Nous avons fini ce travail par l'étude de sensibilité des paramètres en utilisant Atout. À travers cette partie, il est apparu que les paramètres R_2 et R_1 (longueur de chaîne) avaient un impact sur l'optimisation de la fonction objectif quel que soit le domaine. C'est-à-dire que la longueur de chaîne est le plus sensible l'équation d'état GC-PPC SAFT. Cependant, il est important de savoir que leurs impacts peuvent être très forts ou fort en fonction du domaine choisi.

Pour conclure il convient de noter que le modèle hetero_old est le meilleur pour faire une bonne prédictivité pour des molécules dont nous ne disposons pas de données expérimentales car ce modèle permet de faire une bonne extrapolation par famille (alcane linéaire et les ramifiés) c'est-à-dire Méthode A. Puis nous avons constaté que le logiciel Atout permet de faire une régression assez rapide et elle a un grand avantage pour la sensibilité des paramètres.

Cette thèse pour laquelle ce travail a été réalisé a en effet pour objectif de proposer une approche hetero innovante aux applications des procédés. Ce modèle hetero devra être prédictif pour les molécules inconnues dans la base de données concernant les propriétés tel que la pression de vapeur liquide et le volume liquide pour l'avancement de la biomasse.

7- References

- (1) Peng, D.-Y., Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1976, 15, 59–64.
- (2) Redlich, O., Kwong, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* 1949, 44, 233–244.
- (3) Gross, J., Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 1244–1260.
- (4) (10) Tamouza, S., Passarello, J.-P., Tobaly, P., Hemptinne, J.-C. de. Group contribution.
- (5) (11) Tamouza M. S., Petitet J. P., Université de Paris-Nord. Utilisation Prédictive de l'Equation d'Etat SAFT: S.l., 2004.
- (6) (21) Sauer, E., Stavrou, M., Gross, J. Comparison between a Homo- and a Heterosegmented.
- (7) Rowley, R. L., Wilding, W. V., Congote, A., Giles, N. F. A Systems Approach for Improved Accuracy of Thermophysical Properties in the DIPPR 801 Database: 1,n-Alkanediols as a Case Study. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, 59, 1031–1037.

Direction

8- ANNEXE

	methode A				methode B				A+	
	old		new		old		new		old avec CH6CH	
	press	vliq	press	vliq	press	vliq	press	vliq	press	vliq
butane	3,06	0,79	0,99	0,82	10,10	1,64	13,56	1,80	3,06	0,79
pentane	2,59	0,57	3,81	0,36	8,95	1,40	7,65	3,26	2,59	0,57
hexane	3,90	0,36	6,41	0,59	8,95	1,03	10,44	3,15	3,90	0,36
heptane	2,69	0,57	3,41	0,77	6,00	0,95	8,29	2,91	2,69	0,57
octane	2,01	0,63	3,23	0,89	5,37	1,06	5,75	2,48	2,01	0,63
nonane	0,45	0,66	1,27	1,08	4,20	1,16	2,97	2,81	0,45	0,66
decane	1,36	0,95	3,52	0,96	1,88	1,34	7,17	2,43	1,36	0,95
undecane	0,49	0,97	4,32	1,02	1,74	1,63	4,55	2,41	0,49	0,97
dodecane	2,21	1,43	7,75	1,06	1,82	2,25	7,68	2,34	2,21	1,43
tridecane	3,11	1,01	9,86	0,79	2,36	1,64	8,19	1,99	3,11	1,01
tetradecane	4,97	0,79	12,86	1,21	1,95	1,53	8,38	2,32	4,97	0,79
pentadecane	4,18	0,93	12,34	1,18	1,82	1,75	6,26	2,22	4,18	0,93
hexadecane	7,28	1,13	17,02	1,28	1,78	2,15	7,19	2,27	7,28	1,13
heptadecane	3,52	1,60	12,69	1,22	3,96	2,91	8,03	2,21	3,52	1,60
octadecane	9,49	1,41	20,57	1,26	2,66	2,66	5,50	2,18	9,49	1,41
nonadecane	10,38	1,55	22,58	1,35	3,02	2,93	6,73	2,24	10,38	1,55
eicosane	9,05	1,55	21,36	0,84	4,18	2,74	7,24	1,71	9,05	1,55
hénicosane	13,03	0,70	27,55	1,37	4,07	0,42	5,16	1,98	13,03	0,70
DOCOSANE	15,75	0,61	29,43	1,46	1,49	0,49	3,60	2,02	15,75	0,61
TRICOSANE	10,91	0,66	22,41	1,41	4,01	0,44	6,63	1,94	10,91	0,66
TETRACOSANE	16,65	0,85	34,54	1,46	4,10	0,24	5,06	1,99	16,65	0,85
PENTACOSANE	16,30	0,91	31,45	1,29	2,84	0,47	5,15	1,72	16,30	0,91
hexacosane	17,33	0,48	32,79	1,49	4,12	0,99	6,87	1,96	17,33	0,48
heptacosane	19,74	0,62	43,54	1,44	10,55	0,46	6,90	1,84	19,74	0,62
octacosane	20,91	1,39	41,46	1,47	2,84	2,79	4,34	2,07	20,91	1,39
nonacosane	20,34	0,92	33,49	1,43	0,80	0,16	7,34	1,80	20,34	0,92
triacontane	21,91	0,42	34,75	1,65	1,93	0,66	9,16	1,98	21,91	0,42
dotriacontane	26,08	0,52	38,17	1,48	5,43	0,56	10,38	1,78	26,08	0,52
hexatriacontane	32,24	1,50	42,57	1,59	10,47	3,05	16,18	2,09	32,24	1,50
moyenne alcanes:	10,41	0,91	19,87	1,18	4,26	1,43	7,32	2,20	10,41	0,91
2_ méthylpropane ou isobutane	3,63	1,31	3,64	7,48	1,99	8,55	18,26	6,83	3,63	1,31
2_ méthyl-butane ou isopentane	4,49	0,61	6,45	4,19	7,24	5,85	9,04	3,59	4,49	0,61
2-méthylpentane	1,37	0,17	4,11	3,45	3,10	4,81	3,65	2,37	1,37	0,17
3-méthylpentane	10,00	1,56	14,25	1,75	9,41	3,18	5,23	1,27	10,00	1,56
2-méthylhexane	1,41	0,48	3,60	2,71	1,76	4,95	2,03	2,50	1,41	0,48
3-méthylhexane	2,99	2,38	6,99	1,24	3,03	2,50	5,49	1,01	2,99	2,38
2-méthylheptane	4,71	0,79	8,07	2,02	2,79	3,76	5,16	1,57	4,71	0,79
3-méthylheptane	2,68	1,78	6,79	0,80	2,16	2,75	4,07	1,25	2,68	1,78
4-méthylheptane	2,37	1,78	4,17	0,80	1,27	2,75	5,90	1,25	2,37	1,78
2-méthyl-octane	7,94	0,63	9,01	1,84	5,94	3,66	8,77	1,00	7,94	0,63
3-méthyl-octane	1,34	0,26	3,22	0,93	1,09	2,78	3,23	0,41	1,34	0,26
4-méthyl-octane	6,59	0,22	7,91	0,98	4,84	2,83	8,71	0,46	6,59	0,22
2-méthyl-nonane	2,42	0,72	6,15	1,50	3,72	3,39	9,39	0,76	2,42	0,72
3-méthyl-nonane	1,59	0,14	3,93	0,71	1,61	2,62	1,25	0,25	1,59	0,14
4-méthyl-nonane	3,85	0,09	3,80	0,83	4,42	2,76	3,87	0,36	3,85	0,09
5-méthyl-nonane	9,97	0,10	12,09	0,79	7,13	2,72	9,31	0,33	9,97	0,10
moyenne methyls	4,21	0,81	6,51	2,00	3,84	3,74	6,46	1,57	4,21	0,81
2,2-diméthylpropane	20,47	1,91	26,38	9,20	26,79	3,86	42,12	3,32	20,47	1,91
2,2-DIMETHYLBUTANE	2,72	3,73	6,12	4,56	9,33	6,82	18,57	2,30	2,72	3,73
2,2-DIMETHYLPENTANE	5,33	3,16	1,86	3,15	12,44	5,48	17,13	1,89	5,33	3,16
3,3-DIMETHYLPENTANE	9,64	6,34	4,65	1,70	3,22	8,40	6,97	3,14	9,64	6,34
2,2-DIMETHYLHEXANE	6,57	3,22	2,63	2,20	12,58	5,09	14,65	1,43	6,57	3,22
3,3-DIMETHYLHEXANE	4,28	7,81	2,84	2,10	3,39	10,49	7,71	5,07	4,28	7,81
2,2-DIMETHYLHEPTANE	9,04	1,41	3,11	2,65	13,30	3,81	13,37	1,94	9,04	1,41
2,2-DIMETHYLOCTANE	7,97	1,16	3,27	2,21	11,02	3,42	10,67	1,89	7,97	1,16
moyenne quaternaires	8,25	3,59	6,36	3,47	11,51	5,92	16,40	2,62	8,25	3,59

Tableau 1: les résultats des écarts relatifs des propriétés (P^σ , et v_{liq}) entre les deux modèles hetero (old, new) et les données expérimentales sur de la méthode A (A1, A2, A3), méthode B (1^{ère} partie), méthode A+ (1^{ère} partie)

Direction

	methode A				methode B				A+	
	old		new		old		new		old avec CH-CH	
	press	vliq	press	vliq	press	vliq	press	vliq	press	vliq
2,3-DIMETHYLBUTANE	20,47	3,57	25,73	4,03	13,41	10,77	7,89	7,53	8,18	0,88
2,3-DIMETHYLPENTANE	21,66	5,30	25,34	2,33	10,29	7,39	6,13	4,86	9,13	1,25
2,4-DIMETHYLPENTANE	5,58	0,80	7,32	5,90	8,24	10,04	9,20	7,48	5,68	3,28
2,3-DIMETHYLHEXANE	11,77	4,15	15,93	2,01	3,22	7,21	6,95	4,43	3,95	0,61
2,4-DIMETHYLHEXANE	4,94	0,76	8,02	4,86	9,39	8,88	9,32	6,80	6,44	3,23
2,5-DIMETHYLHEXANE	5,00	0,54	7,29	5,35	10,18	8,93	11,65	6,26	4,35	1,77
3,4-DIMETHYLHEXANE	16,86	5,52	24,54	1,64	6,53	6,02	5,62	4,00	4,09	1,75
2,6-DIMETHYLHEPTANE	6,24	0,31	9,76	4,62	5,81	7,72	7,00	4,94	1,93	0,42
2,3-DIMETHYLOCTANE	4,64	1,22	5,03	2,26	3,98	5,75	5,16	3,00	9,81	0,64
2,4-DIMETHYLOCTANE	17,30	0,23	19,92	3,66	8,40	6,76	11,10	4,16	8,79	0,99
2,5-DIMETHYLOCTANE	11,02	0,26	13,73	3,22	4,27	6,29	5,95	3,73	5,11	1,09
2,6-DIMETHYLOCTANE	5,02	0,07	7,84	3,53	5,66	6,63	4,60	4,05	2,29	0,55
2,7-DIMETHYLOCTANE	9,09	0,32	14,53	3,96	7,50	6,96	10,81	4,23	6,05	0,39
moyenne diméthyles	10,74	1,78	14,23	3,64	7,45	7,64	7,80	5,04	5,83	1,30
2,2,3-TRIMETHYLBUTANE	19,71	8,74	25,43	3,56	2,13	2,79	2,06	0,67	19,71	8,74
2,2,3-TRIMETHYLPENTANE	17,15	9,59	30,99	3,36	3,18	4,26	3,97	0,40	17,15	9,59
2,2,4-TRIMETHYLPENTANE	13,62	3,19	11,48	5,34	11,37	1,16	13,63	2,41	13,62	3,19
2,3,3-TRIMETHYLPENTANE	32,09	11,17	31,64	2,74	9,18	5,95	13,57	2,18	32,09	11,17
2,3,4-TRIMETHYLPENTANE	27,87	6,98	32,13	3,26	6,54	11,42	18,46	7,42	8,46	0,64
2,2,5-TRIMETHYLHEXANE	22,01	2,97	13,94	4,70	18,60	0,46	17,07	2,60	22,01	2,97
2,4,4-TRIMETHYLHEXANE	3,34	3,83	4,02	3,79	3,93	2,12	2,68	0,04	3,34	3,83
3,3,5-TRIMETHYLHEPTANE	3,53	3,98	5,12	2,54	3,56	2,50	8,76	0,55	3,53	3,98
moyenne tri-méthyles	17,41	6,31	19,34	3,66	7,31	3,83	10,02	2,03	14,99	5,51
2,2,3,3-tetramethylbutane	1,27	13,63	18,93	2,02	5,46	16,76	6,66	6,77	1,27	13,63
2,2,3,3-tetramethylpentane	27,81	10,37	23,50	0,49	18,35	14,67	30,37	8,01	27,81	10,37
2,2,3,4-TETRAMETHYLPENTANE	30,24	6,29	48,21	4,26	5,07	0,87	6,31	2,53	13,80	4,15
2,2,4,4-TETRAMETHYLPENTANE	2,84	6,37	3,78	4,00	2,61	16,95	9,50	3,70	2,84	6,37
2,3,3,4-TETRAMETHYLPENTANE	57,98	8,36	60,34	2,82	15,79	1,08	38,06	0,60	72,97	9,88
2,2,3,3-tetramethylhexane	8,74	8,49	21,01	0,46	1,60	12,43	16,75	6,90	8,74	8,49
2,2,5,5-tetramethylhexane	22,07	3,67	14,56	4,83	24,77	7,08	26,56	1,73	22,07	3,67
2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane	11,80	5,58	12,72	4,13	7,09	6,45	12,60	0,69	11,80	5,58
2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane	57,91	1,15	69,62	3,72	28,66	6,87	18,58	5,39	64,36	8,27
moyenne multi-méthyles	24,52	7,10	30,30	2,97	12,15	9,24	18,38	4,03	25,07	7,82
3-ethylpentane	7,42	2,53	12,64	0,70	4,19	2,48	11,20	1,24	7,42	2,53
3-ethylhexane	1,23	3,60	5,78	1,30	2,90	1,02	14,30	0,45	1,23	3,60
3-ethylheptane	7,35	0,96	8,39	0,20	8,38	2,11	19,25	0,01	7,35	0,96
3-ethyl-2-methylpentane	11,22	5,93	17,28	1,97	3,30	5,39	7,26	3,49	4,08	2,21
3-ethyl-3-methylpentane	19,70	6,16	7,31	0,24	9,03	9,21	6,26	6,04	19,70	6,16
3,3-diethylpentane	20,46	13,17	3,12	4,09	11,92	9,68	2,63	6,92	20,46	13,17
2,2-dimethyl-3-ethylpentane	9,70	5,10	24,96	2,20	12,83	2,72	17,36	0,49	9,70	5,10
2,4-dimethyl-3-ethylpentane	14,24	3,66	16,90	3,60	11,77	8,97	7,72	6,15	13,46	0,56
moyenne ethyles	11,42	5,14	12,05	1,79	8,04	5,20	10,75	3,10	10,43	4,29

Suite Tableau 1 : méthode B (dernière partie), méthode A+ (deuxième partie)



: Les molécules qui ont été utilisé pour faire de la régression selon la méthode choisie en fonction de la famille des alcanes pour chaque propriété (Press, Vliq)



: Les molécules qui ont été utilisé pour faire de l'extrapolation selon la méthode choisie en fonction de la famille des alcanes pour chaque propriété (Press, Vliq)



: La moyenne de chaque famille d'alcane en fonction des différentes méthodes pour chaque propriété (Press, Vliq)

Diffusion	Étude	Référence	Date	Page
				60/60

Direction