

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCE

Filière : Génie des procédés

Présentée par

BELGHIT Chafik

Intitulée

**NOUVELLES CORRELATIONS POUR LA DETERMINATION
DES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES
DES HYDROCARBURES ET DES FRACTIONS PETROLIERES**

Soutenue le : 10/01/2019

Devant le Jury composé de :

Mr Satha Hamid	Professeur	Univ. de Guelma	Président
Mme Lahiouel Yasmina	Professeur	Univ. de Guelma	Rapporteur
Mr Benahmed Merzoug	Professeur	Univ. de Tebessa	Examineur
Mr Rouag Nouari	M.C.A	Univ. de Tebessa	Examineur
Mr Segni Ladjal	Professeur	Univ. de Ouargla	Examineur
Mr Albahri Tareq	Professeur	Univ. de Kuwait	Invité

Année Universitaire : 2018/2019

REMERCIEMENTS

Qu'il me soit d'abord permis de remercier et d'exprimer ma gratitude envers **Allah**, qui m'a donné la patience et le courage pour que je puisse continuer ce travail.

Nombreux sont ceux que je voudrai remercier pour m'avoir aidé, soutenu ou accompagné durant mes années de thèse. C'est pour leur montrer toute ma reconnaissance que je leur dédie ces quelques lignes.

Le présent travail a été réalisé sous la direction de Professeur **LAHIOUEL Yasmina**, qu'il me soit permis de lui exprimer vivement ma sincère reconnaissance d'avoir accepté de m'encadrer et pour le suivi de ce travail. Je la remercie de tout mon cœur pour le temps qu'elle m'a consacré ainsi que pour nos nombreuses discussions scientifiques, ainsi que pour ses encouragements, ses précieux conseils, sa patience et sa disponibilité.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Professeur **TAREQ Albahri** qui a accepté très rapidement de m'aider dans mes travaux de recherche et qui, dans un temps record, m'a fourni toutes les données nécessaires pour cette étude.

Je remercie également Pr. **SATHA Hamid**, Directeur de Laboratoire des Silicates Polymères et Nanocomposites, Université de 8 Mai 1945, Guelma, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance. Je remercie Pr. **BENAHMED Merzoug**, Professeur à l'université de Tebessa, et Pr. **SEGNI Ladjal**, Professeur à l'université de Ouargla, qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Enfin, le Dr. **ROUAG Nouari** Docteur en physique et Maître de conférence à l'université de Tebessa, a spontanément accepté de faire partie de ce jury, montrant sa grande ouverture d'esprit pour des problèmes de génie chimique lui permettant de renouer avec ses précédents centres d'intérêt. Je l'en remercie énormément.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont soutenu durant cette période.

DÉDICACE

AUX deux personnes qui ont partagé avec moi les moments d'inquiétude avant ceux de joie, pendant ces longues années de ma vie, leur soutien et leurs mots m'ont toujours aidé à dépasser les moments difficiles. Il n'y a pas de mots suffisamment forts pour leur exprimer ma gratitude. Je les remercie énormément pour la compréhension et la patience dont ils ont fait preuve durant ces années. Mes parents, qui ont toujours cru en moi et qui m'ont accompagné moralement tout au long de ce parcours. L'éducation, le soin et les conseils qu'ils m'ont prodigués, m'ont toujours guidé pour faire les bons choix la vie. Ils m'ont appris comment réaliser les rêves difficiles. Sans leur soutien, encouragement et prières, rien n'aurait été possible.

À ma très chère femme, en témoignage de sa gentillesse et de son affection.

À mon frère Housseem et mes sœurs qui étaient toujours là pour me soutenir, m'encourager et prier pour moi. Je les remercie de tout mon cœur.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو معرفة الخواص الفيزيوكيميائية والترموديناميكية للمواد البترولية مستخدمين في ذلك تقنيات تحليل مختلفة. ومع ذلك، فإن بعض لها طرق تحليل طويلة وتتطلب معدات باهظة الثمن. حيث غالبا ما يتم استبدالها بطرق المعادلات الحسابية لتحديد قيمها العددية. مهمتنا هي إجراء تجارب نظامية من أجل تحليل و معرفة خصائصه النفط الخام .

وفي مقاربة ثانية تم استخدام خوارزمية جينية لتطوير علاقات ارتباط جديدة لتقدير الانتلي التبخر عند درجة حرارة غليان العادية و كذلك درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج والحجم الحرج، للمركبات النقية والكسور البترولية. هذه المعادلة هي بدلة كل من نقطة الغليان العادية والكثافة، التي يمكن الحصول عليهما بسهولة. علاوة على ذلك ، من أجل تحسين دقة الارتباط المقترح ، تم استخدام حوالي 80% من بنك البيانات المتوفر لتطوير العلاقات باستخدام التحسين بينما تستخدم نسبة 20% الأخرى للتحقق من الارتباطات المقترحة. تم مقارنة نتائج الارتباطات المقترحة مع غيرها، الموصى بها في مجال صناعة النفط. تشير نتائج المقارنة إلى أن النموذج المقترح سهل الاستخدام وأكثر دقة من الارتباطات الأكثر شيوعاً لتوصيف المركبات النقية والكسور البترولية. علاوة على ذلك ، فإن الارتباطات المقترحة تحصل على نتائج مثيرة للاهتمام وهي متوافقة تمامًا مع البيانات الأدبية المتاحة. بلغ متوسط الخطأ المطلق ومعامل الارتباط من النماذج التي تم الحصول عليها عبر جميع البيانات التجريبية 1.31% و ΔH^{vap} لـ 0.99 ، T_c لـ 0.98 و 2.91% ، P_c ، 0.95 و 7.12% ، و 3.31% و V_c لـ 0.98 ، على التوالي. الكلمات المفتاحية: التوصيف ، التقطير ، الأجزاء البترولية ، الاختبار الموحد ، ASTM ، الخصائص الحرجة ، انتلي الحراري للتبخير ، خوارزمية جينية.

ABSTRACT

In this thesis, a real-coded Genetic Algorithm (GA) has been used to develop new correlations to estimate the enthalpy of vaporization at their normal boiling temperature (ΔH^{vap}), critical temperature (T_c), critical pressure (P_c) and critical volume (V_c) for pure compounds and petroleum fractions. This equation is a function of two input parameters; normal boiling point (T_b) and specific gravity (SG), which can be easily obtained. Moreover, in order to improve the accuracy of the proposed correlation, about 80% of the available data bank was used to develop the correlations using optimization and the other 20% are used to validate the proposed correlations. The results of the proposed correlations are compared to others recommended in literature that have had large acceptance in the oil industry. The comparison results indicate that the proposed model is simple to use and more accurate than the most common correlations for characterizing pure compounds and petroleum fractions. Furthermore, the proposed correlations obtain interesting results which are in good agreement with available literature data. The average absolute error (AAE, %) and squared correlation coefficient (R^2) of the obtained models over all experimental data are 1.31% and 0.99 for ΔH^{vap} , 2.91% and 0.98 for T_c , 7.12% and 0.95, for P_c , and 3.31% and 0.98 for V_c , respectively.

In a second step, we carry out standardized tests to characterize Algerian reference crude oil (Sahara blend).

KEY WORDS: characterization, Distillation, petroleum fractions, standardized test, ASTM, critical properties, enthalpy of vaporization, genetic algorithms.

RÉSUMÉ

Dans cette thèse, un algorithme génétique (AG) a été utilisé pour développer de nouvelles corrélations afin d'estimer l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition normale (ΔH^{vap}), la température critique (T_c), la pression critique (P_c) et le volume critique (V_c) des composés purs et fractions pétrolières. Ces équations sont fonction de deux paramètres d'entrée : le point d'ébullition normal (T_b) et la densité (SG), qui peuvent être facilement obtenus. De plus, afin d'améliorer la précision des corrélations proposées, environ 80% de la banque de données disponibles a été utilisée pour leur développement en utilisant l'optimisation et les 20% restant ont été utilisées pour leur validation. Les résultats des corrélations proposées sont comparés à d'autres recommandés dans la littérature et qui ont été largement acceptés dans l'industrie pétrolière. Les résultats de la comparaison indiquent que le modèle proposé est simple à utiliser et plus précis que les corrélations les plus courantes pour la caractérisation des composés purs et des fractions pétrolières. De plus, les corrélations proposées obtiennent des résultats intéressants en accord avec les valeurs disponibles dans la littérature. L'erreur absolue moyenne (AAE,%) et le coefficient de corrélation (R^2) des modèles obtenus sur toutes les données expérimentales sont de 1,31% et 0,99, respectivement pour ΔH^{vap} ; 2,91% et 0,98 pour T_c ; 7,12% et 0,95 pour P_c et 3,31% et 0,98 pour V_c .

Dans une deuxième étape, nous avons réalisé des essais normalisés pour caractériser le pétrole brut et ses fractions.

MOTS CLÉS : Distillation, fraction pétrolière, coupes pétrolières, essai normalisé, ASTM, propriétés critiques, caractérisation, algorithmes génétiques.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LE PÉTROLE BRUT	
I.1. introduction	5
I.2. Définition	5
I.3. Origine	5
I.4. Composition du pétrole et des fractions pétrolières	6
I.4.1. Constituants purs	9
I.4.2. Composés chimiquement mal définis	18
I.5. Classification des pétroles bruts	19
I.5.1. Classification industrielle	19
I.5.2. Classification chimique	19
I.5.3. Classification technologique	20
I.6. Normes et spécifications des produits pétroliers	21
I.7. Raffinage	22
I.7.1. Les procédés de fractionnement	23
I.8. Conclusion	23
CHAPITRE II : CARACTÉRISATION DE PÉTROLE BRUTS ET DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES	
II.1. Introduction.	24
II.2. Différentes paramètres et propriétés physiques	24
II.2.1. Poids moléculaire	24
II.2.2. Point d'ébullition	24
II.2.3. Masse volumique, Gravité Spécifique et Gravité API.	25
II.2.4. Les propriétés critiques	26
II.2.5. Facteur Acentrique.	28
II.2.6. Indice de réfraction	29
II.2.7. Pression de vapeur	30
II.2.8. Viscosité dynamique et viscosité cinématique	30
II.2.9. Facteur de caractérisation de Watson	31
II.2.10. Point éclair	31

TABLE DES MATIÈRES

II.2.11. Point d'aniline.	32
II.2.12. Point de trouble, point de congélation et point de fusion	32
II.2.13. L'enthalpie de vaporisation	32
II.3. Caractérisation des fractions pétrolières	33
II.3.1. Développement de la courbe TBP.	33
II.3.2. Prédiction des propriétés des hydrocarbures.	36
II.4. Revue des méthodes expérimentales	52
II.4.1. Points d'ébullition et courbes de distillation.	52
II.4.2. Masse volumique, Gravité Spécifique et Gravité API.	56
II.4.3. Viscosité cinématique.	60
II.4.4. Détermination des propriétés critiques.	62
II.4.5. Détermination d'enthalpie de vaporisation.	62
II.5. Conclusion	62
CHAPITRE III : PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX ET CARACTÉRISATION GLOBALE DE PÉTROLE BRUT	
III.1. Introduction	63
III.2. Matériel et méthode	63
III.2.1. Choix des pétroles	63
III.2.2. Détails du travail	63
III.3. Analyses et résultat	66
III.3.1 Détermination des principales caractéristiques du pétrole brut.	66
III.3.2. Distillation du pétrole	67
III.4. Découpage du pétrole brut	74
III.5. Interprétation des principaux résultats	76
III.6. Conclusion	76
CHAPITRE IV : ALGORITHME GÉNÉTIQUE POUR LE DÉVELOPPEMENT DU MODÈLE DE PRÉDICTION	
IV.1. Introduction.	78
IV.2. Enoncé du problème	76
IV.3. Choix du modèle	79
IV.4. Exploration des données	80
IV.4.1. Sources de données	80
IV.4.2. Présentation des caractéristiques de la base de données	80
IV.4.3. Prétraitement de la base de données	83
IV.5. Utilisation d'un algorithme génétique pour le développement du modèle.	84

TABLE DES MATIÈRES

IV.5.1. Terminologie	85
IV.5.2. Principe	85
IV.5.3. Fonctionnalités et méthode d'utilisation.	86
IV.5.4. La forme classique d'un algorithme génétique	87
IV.5.5 Caractéristiques des algorithmes génétiques	88
IV.5.6. Les opérateurs génétiques	90
IV.5.7. Techniques avancées	93
IV.5.8 Convergence des algorithmes génétiques	94
IV.5.9 Critère d'arrêt	95
IV.5.10. Applications des Algorithmes Génétiques en génie chimique.	95
IV.6. Démarche de l'optimisation par les algorithmes génétiques	97
IV.6.1. Procédure d'application de l'algorithme génétique	97
IV.6.2. Paramètres de configuration des AG.	97
IV.6.3. Description du programme	103
IV.7. Conclusion	103
CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION	
V.1. Introduction	104
V.2. Bilan du développement du modèle de prédiction	104
V.3. La comparaison de modèles	105
V.4. Critères statistiques de la qualité de prédiction	106
V.5. Bilan de valorisation du modèle	107
V.6. Conclusions	119
CONCLUSION GÉNÉRALE	120
BIBLIOGRAPHIE	122
ANNEXE	

N°	Titre	Page
I.1	Composition élémentaire de quelques pétroles bruts.	7
I.2	Exemple de quelques paraffines.	10
I.3	Exemple de quelques naphènes	11
I.4	Exemple de quelques oléfines	12
I.5	Constantes physico-chimiques de quelques aromatiques.	13
I.6	Propriétés physiques de quelques hydrocarbures.	14
I.7	Structure de composés soufrés présents dans les produits pétroliers	16
I.8	Classification des pétroles bruts.	19
I.9	Densité moyenne de quelques pétroles bruts.	19
I.10	Classification des bruts par familles chimiques.	20
II.1	Valeurs des constantes de corrélation de Riazi et Daubert	51
III.1	Différentes opérations réalisées pour analyser le pétrole brut	65
III.2	Teneur en éléments métalliques dans le pétrole brut	66
III.3	Différentes caractéristiques expérimentales obtenues	67
III.4	Données de la distillation ASTM D86 du pétrole brut	68
III.5	Données de la Distillation TBP " TRUE BOILING POINT " du Pétrole Brut	70
III.6	Distillation sous vide du résidu atmosphérique « R380+°C »	73
III.7	Différentes coupes larges du pétrole brut	74
III.8	Bilan de valorisation des coupes larges du mélange de trois pétroles bruts.	74
IV.1	Propriétés qui peuvent être utilisées comme paires de paramètres corrélés pour les équations (IV.1) et (IV.2).	79
IV.2	Type et nombre de composés purs utilisés pour optimiser les coefficients des corrélations proposées	81
IV.3	Valeurs admises d'espace de recherche pour les coefficients de l'équation (IV.2)	97
IV.4	Caractéristiques des opérateurs des AG utilisés pour optimiser les coefficients du notre modèle.	101
V.1	Valeurs optimisées pour les coefficients de l'Eq. (IV.2) pour estimer les propriétés critiques et l'enthalpie de vaporisation des composés purs et des FP	105
V.2	Erreurs absolues moyennes (AAE%) entre les valeurs obtenues par les modèles développés et les valeurs de la base de données expérimentales fournies par TRC (2008) et DIPPR (2003) pour plusieurs familles de substances	109
V.3	Erreurs absolues moyennes (AAE%) entre les valeurs obtenues par les modèles développés et les valeurs de la base de données expérimentales indépendantes (ensemble de tests) fournies par TRC [33] pour plusieurs familles d'hydrocarbures.	110
V.4	Pourcentage des données pour lesquelles l'erreur absolue moyenne (AAE%) est inférieure ou égale aux valeurs fixes.	117

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
I.1	Principales coupes pétrolières.	7
I.2	Rendements en coupes pétrolières de quelques pétroles.	8
II.1	Diagramme (P, V, T) pour un corps pur	27
II.2	Diagramme P-T d'un corps pur	28
II.3	Représentation graphique de la chaleur de vaporisation pour un mélange.	28
II.4	Nomogramme de Winn	41
II.5	Courbe typique d'ébullition pour une fraction de pétrole	52
II.6	Chromatographe d'étalonnage de normale paraffine	55
II.7	ASTM, TBP, courbes EFV pour naphta-kérosène	56
II.8	Hydromètre typique	58
II.9	Pycnomètre bicapillaire.	60
II.10	Viscosimètre typique.	61
III.1	Courbe de distillation ASTM D86	69
III.2	Courbe de la Distillation « TBP » du Pétrole Brut	72
III.3	Courbe de la Distillation Sous Vide du Résidu Atmosphérique "R380+	73
III.4	Rendements en coupes larges Gammas des données collectées en fonctions des données d'entrées	75
IV.1	(a) Température critique	81
	(b) Pression critique; (c) Volume critique; (d) Enthalpie de vaporisation	82
IV.2	Organigramme des algorithmes génétiques	87
IV.3	Sélection d'un individu par la roue biaisée individus distincts	91
IV.4	Croisement (a) uniforme et par une ou deux coupures (b)	92
IV.5	Mutation aléatoire d'un des gènes codé sous forme binaire	93
IV.6	Chromosome (individu) pour une corrélation de prédiction.	99
IV.7	Exemple d'une population générée.	99
IV.8	Opération de croisement.	101
IV.9	L'opération de mutation : Mutation Operator	102
IV.10	Organigramme des différentes étapes du programme d'AG	103
V.1	Température critique prédites des composés purs du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales.	113
V.2	Température critique prédite par le nouveau modèle pour les fractions pétrolières par rapport aux valeurs expérimentales	113
V.3	Volume critique prédit des composés purs du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales	114
V.4	Volume critique prédit des fractions pétrolières du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales.	114
V.5	Pression critique prédite des composés purs du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales	115
V.6	Pression critique prédite des fractions pétrolières du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales	115
V.7	Enthalpie de vaporisation prédite des composés purs du nouveau	116

	modèle par rapport aux valeurs expérimentales	
V.8	Enthalpie de vaporisation prédite des fractions pétrolières du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales	116
V.9	Comparaison de toutes les méthodes de prédiction de l'enthalpie de vaporisation pour divers types de composés et de fractions pétrolières.	117
V.10	Comparaison de toutes les méthodes de prédiction de la température critique pour divers types de composés et de fractions pétrolières	118
V.11	Comparaison de toutes les méthodes de prédiction de pression critique pour divers types de composés et de fractions pétrolières	118
V.12	Comparaison de toutes les méthodes de prédiction du volume critique pour divers types de composés et de fractions pétrolières.	119

ABBREVIATIONS

<i>% Pds</i>	Pourcentage massique
<i>% Vol</i>	Pourcentage volumique
$\sum \partial \theta_i$	Contribution des groupements i
•F	Fahrenheit
•R	Degré Rankine
<i>AAE%</i>	Erreur absolue moyenne
<i>ACRF</i>	Analytic Chemistry Research Foundation
<i>AFNOR</i>	Association Française de Normalisation
<i>AG</i>	Algorithme génétique
<i>API</i>	Américain petroleum institute
<i>API-TDB</i>	Méthode de prédiction des viscosités cinématiques
<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials
<i>C / H</i>	Rapport carbone / hydrogène
<i>CABP</i>	Cubic average boiling point
<i>CG</i>	Chromatographie en phase gazeuse
<i>CRD</i>	Centre de recherche et développement de Boumerdes
<i>DIN</i>	Deutshes Institut fur Normung
<i>DIPPR</i>	Design Institute for Physical Property
<i>DSV</i>	Distillats sous vide
<i>DSV</i>	Distillation Sous Vide
<i>EFV</i>	Courbe de vaporisation instantanée d'équilibre
<i>FBP</i>	Point d'ébullition finale
<i>GPL</i>	Gas de Pétrole Liquéfié
<i>IANOR</i>	Institut Algérien de Normalisation
<i>IBP</i>	Point d'ébullition initiale
<i>IP</i>	Institute of Petroleum
<i>ISO</i>	International Standard Organization
<i>K_w</i>	Facteur de caractérisation de Watson
<i>LCO</i>	Light Cycle Oil
<i>MABP</i>	Molar average boiling point
<i>MeABP</i>	Mean average boiling point
<i>NC</i>	Nombre d'atomes de carbone
<i>PBN</i>	Point d'ébullition normale

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Rsv	Résidu Sous Vide
RX	Radiation X
SR	Straight Run
TBP	True boiling point curve
TRC	Thermodynamic Research Center
TVR	Tension de vapeur Reid
UICPA	Union internationale de chimie pure et appliquée
UOP	Universal Oil Product from USA
UV	fluorescence ultra violette
WABP	Weight average boiling point

NOTATION

API	Densité définie par l'American Petroleum Institute
I	Indice de réfraction
Kuop	facteur de caractérisation de Watson
KUOP	facteur de caractérisation de Watson
m	fraction massique
j	Représente la ligne de la matrice,
F_j	Fitness de la ligne j
E_i	Erreur relative,
Max	Fonction définie dans Matlab qui donne la valeur maximale
MM ou M	Masse Molaire
P_a	Pression atmosphérique (1.013 bars)
P_c	Pression critique (bar)
P_{ci}	Pression critique de l'hydrocarbure i.
P_{pc}	Pression pseudo-critique du mélange
PF	Point finale (K)
P_i, P_j et P_k	Propriétés des corps purs i, j et k
P_m	Probabilité de mutation

LISTE DES ABBREVIATIONS

<i>POP(0)</i>	Population initiale
<i>POP(1)</i>	Une nouvelle génération
<i>P_r^{vap}</i>	Pression de vapeur réduite
<i>R</i>	Constante des gaz parfaits (8.314 j/mole.k)
<i>R²</i>	Coefficient de corrélation
<i>SG</i>	Specific gravity
<i>SpGr_{60°F/60°F}</i>	specific gravity à 60°F/60°F
<i>T_b</i>	Température d'ébullition (K)
<i>T_b</i>	Température d'ébullition
<i>T_c</i>	Température critique (K)
<i>T_{ci}</i>	Température critique de l'hydrocarbure <i>i</i> .
<i>T_{pc}</i>	Température pseudo-critique du mélange
<i>T_f</i>	Température de fusion (K)
<i>T^{sat}</i>	Température de saturation
<i>T_{mav}</i>	Température moyenne d'ébullition
<i>VABP</i>	Volume average boiling point
<i>V_c</i>	Volume critique (cm ³ /mol)
<i>x</i>	Composition des hydrocarbures
<i>X_i</i>	Fraction molaire de l'hydrocarbure <i>i</i> dans le mélange
<i>ΔH^{vap}</i>	Enthalpie de vaporisation

LETTER GRECQUE

<i>θ</i>	Propriété physique étudiée
<i>μ</i>	Viscosité dynamique
<i>ρ</i>	Masse volumique
<i>P₂₀</i>	Masse volumique à la température de référence de 20°C
<i>ν</i>	Viscosité cinématique
<i>ω</i>	Facteur acentrique

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

Le pétrole qui se trouve naturellement piégé dans les roches réservoirs, est produit par différentes méthodes selon la profondeur, les caractéristiques pétro physiques, et la pression des fluides du bassin. De façon générale, dans une première étape appelée production primaire, le pétrole s'écoule vers la surface grâce à l'énergie propre du réservoir sous forme de pression. Une fois cette énergie épuisée, il est nécessaire de commencer la production secondaire qui consiste à appliquer une méthode de production assistée pour récupérer la quantité restante de pétrole. On fait alors appel aux méthodes d'injection du gaz (gaz naturel ou CO₂) ou d'eau dans des puits injecteurs pour entraîner le pétrole vers les puits producteurs. Comme on peut aussi utiliser la méthode de pompage électro-mécanique.

Le pétrole brut et les fractions pétrolières sont des mélanges de compositions complexes. Les principaux constituants présents dans le pétrole sont les hydrocarbures. La connaissance des propriétés physiques, chimiques et thermodynamiques des fractions pétrolières jouent un rôle important dans la conception et l'exploitation de presque tous les équipements de l'industrie pétrolière. Dans les procédés chimiques, nous devons connaître ces données pour améliorer l'efficacité des équipements et optimiser le temps et la consommation d'énergie. Autrement dit, pour minimiser le coût de production. Toutefois le calcul des propriétés d'un mélange dépend des propriétés de ses constituants [Riazi, 2005]. Par conséquent, la caractérisation des fractions pétrolières et des pétroles bruts dépend de la caractérisation et des propriétés des composants purs. Certaines propriétés physiques des mélanges sont facilement mesurables, par exemple la densité. Tandis que d'autres propriétés telles que les propriétés critiques et l'enthalpie de vaporisation ne peuvent pas être mesurées facilement [Riazi, 2005 ; Constantinou, 1994]

Les propriétés thermodynamiques et physiques des fluides sont généralement calculées par des méthodes standards telles que les lois d'états correspondants, les

équations d'état et d'autres relations pression-volume-température (PVT) [Riazi, 1989; Vetere, 1979]. Ces corrélations et méthodes ont un degré de précision généralement acceptable à condition que les paramètres d'entrée utilisés soient précis [Riazi et Daubert, 1987]. Pour la plupart des composés purs, ces paramètres sont connus et rapportés dans divers ouvrages [Yaws, 2008 ; Riazi, 2005 ; Poling et al, 2001; Frenkel, 1994 ; Technical Data Book, 1983], banques de données [DIPPR, 2003] et revues [Selover, 1996]. De nombreuses corrélations ont été proposées dans la littérature pour prédire ces propriétés. Ces méthodes sont classées en plusieurs groupes en fonction d'un certain nombre de critères. Dans la classification la plus pratique, ces méthodes sont classées en relations théoriques, semi-théoriques et empiriques. Au cours des dernières décennies, de nombreux modèles ont été développés sur la base du principe de contribution des groupes [Hosseinifar, 2014]. Cependant, ces méthodes de contribution de groupes ne peuvent pas être utilisées pour des mélanges de compositions indéfinies telles que les fractions pétrolières. Par conséquent, dans les méthodes de corrélation pour les fractions pétrolières, on essaie de calculer les propriétés critiques en utilisant d'autres propriétés qui sont facilement obtenues par des expériences telles que la température d'ébullition et la densité [Hosseinifar, 2014].

Les propriétés critiques sont d'une grande importance pour prédire les propriétés thermodynamiques et volumétriques. Presque toutes les propriétés des fluides sont liées aux propriétés critiques. L'enthalpie de vaporisation d'un composé pur, à sa température d'ébullition normale est également une propriété très importante dans de nombreux processus chimiques. La mesure expérimentale de ces propriétés est difficile pour diverses raisons, entre autres elle nécessite un équipement précis et requière beaucoup de temps. En plus, les substances peuvent se décomposer au cours de l'expérience, ce qui rend le processus plus délicat [Riazi, 2005, Hosseinifar, 2014]. D'où l'intérêt porté à la connaissance et la détermination de ces propriétés.

Plusieurs corrélations ont été proposées pour prédire les propriétés des composés purs et des fractions pétrolières. Dans cette étude, nous considérons quelques modèles analytiques bien connus basés sur la connaissance de certaines propriétés moléculaires ou sur les propriétés de l'équilibre liquide-vapeur. Pour les propriétés critiques, Naji (2010) a compilé les corrélations les plus utilisées dans l'industrie. Certaines corrélations largement utilisées ont été développées par Cavett (1962), Lee et Kesler (1975), Edmister (1984), Twu (1983; 1984), Riazi et Daubert (1987), Vetere (1995), Liu (1998) et Korsten (2000). Pour l'enthalpie de vaporisation, les corrélations les plus

utilisées ont été développées par Riedel (1954), Chen (1965), Carruth-Kobayashi (1972), Vetere (1979 ; 1995), Zhao-Ni-Yalkowsky (1999), Liu (2001) et Morgan (2007), tandis que la plus simple est la règle de Trouton (1884).

L'objectif principal de ce travail est de développer un nouveau modèle empirique général pour la prédiction des propriétés critiques ainsi que l'enthalpie de vaporisation (ΔH^{vap}) des composés purs et des fractions pétrolières. Pour cela, nous avons proposé une fonction non linéaire qui contient beaucoup de termes à optimiser. Plusieurs algorithmes populaires sont disponibles pour optimiser les fonctions linéaires telles que la méthode des moindres carrés. Cependant, l'utilisation de cette méthode dans l'optimisation des fonctions non linéaires, qui est une classe spéciale des problèmes, est parfois insuffisante. Le problème majeur est lié au fait qu'elle ne peut pas converger vers une valeur optimale, et si c'est le cas, il pourrait s'agir d'un optimum local plutôt que d'un optimum global. Les algorithmes génétiques ont été appliqués avec succès à l'optimisation des fonctions non-linéaires et pourraient être plus efficaces que la méthode des moindres carrés. Plusieurs études ont montré que les algorithmes génétiques fonctionnent très bien dans l'optimisation d'une fonction non-linéaire [Karr et al, 1991 ; Yung, 2003 ; Olinsky et al, 2004 ; Lee et Jin, 2010]. Notre choix s'est alors porté sur l'utilisation des algorithmes génétiques (AG) à codage réel pour optimiser globalement les coefficients des nouveaux modèles.

Des protocoles expérimentaux spécifiques seront utilisés afin de mesurer les propriétés globales du pétrole. Le cœur de ce travail consiste alors à optimiser les paramètres de notre modèle général par l'application d'un algorithme génétique.

Ce travail de thèse est rédigé sous la forme d'un manuscrit avec cinq chapitres. Le premier chapitre permettra au lecteur de se familiariser au domaine pétrolier. Pour ce faire, nous présentons la composition chimique des produits pétroliers, les différentes opérations de raffinage qu'ils peuvent subir et les méthodes d'analyse pour leur caractérisation.

Le deuxième chapitre est un bilan des recherches menées pour l'analyse des fractions du pétrole. Les différentes propriétés physico-chimiques du pétrole, les techniques de caractérisation et les méthodes d'analyse qui ont été utilisées dans la littérature sont exposées.

Le troisième chapitre présente la démarche mise en œuvre pour l'analyse du pétrole et des fractions pétrolières. Nous décrivons également le matériel employé et les méthodes appliquées.

Dans le quatrième chapitre, nous mettons l'essentiel sur la méthode de traitement de la base de données et nous donnons une vision générale sur les algorithmes génétiques et comment nous les utiliserons pour le développement de notre modèle. Ainsi que les travaux effectués pour le développement de notre modèle de prédiction notamment pour l'optimisation des paramètres dans le but d'améliorer leur pouvoir prédictif.

Le cinquième chapitre présente une liste de l'ensemble des propriétés qui ont fait l'objet du développement du modèle général et le travail effectué au cours de cette thèse sera donnée. Dans le but d'évaluer la faisabilité des ces corrélations, nous comparons par la suite les résultats obtenus par notre modèle avec ceux des modèles les plus connus dans la littérature.

GÉNÉRALITÉS SUR LE PÉTROLE BRUT ET LES HYDROCARBURES

I.1. introduction	5
I.2. Définition	5
I.3. Origine	5
I.4. Composition du pétrole et des fractions pétrolières	6
I.4.1. Constituants purs	9
I.4.1.1. Les hydrocarbures	9
I.4.1.2. Composés organiques hétéroatomiques	14
I.4.2. Composés chimiquement mal définis	18
I.4.2.1. Les asphaltènes	18
I.4.2.2. Les résines	18
I.5. Classification des pétroles bruts	18
I.5.1. Classification industrielle	19
I.5.2. Classification chimique	19
I.5.3. Classification technologique	20
I.6. Normes et spécifications des produits pétroliers	21
I.7. Raffinage	22
I.7.1. Les procédés de fractionnement	23
I.8. Conclusion	23

I.1. Introduction

Ce chapitre est une initiation à la terminologie convenable au domaine pétrolier. Le pétrole est devenu, à partir des années 50, la première source d'énergie dans le monde. Sa forte densité énergétique en fait la matière première des carburants qui alimentent les transports (voitures, camions, avions, etc.). C'est aussi une matière première irremplaçable utilisée par l'industrie de la pétrochimie pour un nombre considérable de produits de la vie quotidienne : matières plastiques, peintures, colorants, cosmétiques, etc. Le pétrole sert aussi comme combustible dans le chauffage domestique et comme source de chaleur dans l'industrie, mais dans une moindre mesure, pour la production d'électricité.

I.2. Définition

Le pétrole, que les Romains appelaient *bitumen*, doit son nom à deux mots latins «petra oleum » qui signifie «huile de pierre ». C'est une huile minérale naturelle combustible, sa couleur varie du vert au brun noir et il dégage une odeur caractéristique [Chitour, 1999], a une densité variant de 0,7 à 1,13 [Wuithier, 1965]. Il est formé d'une multitude de composés organiques, essentiellement des hydrocarbures. Il est piégé dans des formations géologiques particulières et est utilisé surtout comme source d'énergie.

I.3. Origine

Le pétrole se trouve généralement emprisonné sous une couverture de roches imperméables dans les vides de roches poreuses appelées réservoirs et simplement dans les bassins sédimentaires. La genèse du pétrole au cours des temps géologiques a suscité beaucoup d'intérêt, de nombreux travaux et de nombreuses hypothèses ont été proposés. Actuellement, on s'accorde à reconnaître au pétrole une origine organique. Les restes d'êtres vivants (animaux et végétaux), il y a plusieurs centaines de millions d'années serait à l'origine du pétrole [Perret et Wuithier, 1958].

Les débris de minuscules organismes aquatiques où domine le plancton, de végétaux terrestres transportés des terres émergées voisines par les rivières, de micro-organismes divers vivant dans les sédiments, sable, boue, arrachés par les fleuves à l'écorce terrestre. Cet ensemble hétérogène mêlé à des sédiments est le kérogène. La formation de ce précurseur de pétrole a demandé des conditions climatiques, géologiques et biologiques particulières. En premier lieu, elle n'a pu avoir lieu que dans un milieu aquatique suffisamment riche en sels minéraux indispensables au développement de la vie, suffisamment ensoleillé pour permettre la photosynthèse et de température

suffisante pour favoriser le développement des espèces. En second lieu, le pétrole n'a pu se former que grâce à l'existence d'un réservoir naturel et a dû être protégé de toute action chimique ou biochimique pouvant aboutir à sa décomposition. C'est ainsi que le kérogène a dû séjourner dans un milieu toxique pour la vie de sorte que sa partie organique n'ait pu servir à la nourriture d'espèces vivantes. De plus, l'absence d'oxygène a été nécessaire pour éviter la dégradation par oxydation. L'action de micro-organisme en milieu anaérobique a permis la disparition des protides, des glucides et des lipides, sans aller jusqu'à la minéralisation.

A mesure que les sédiments se sont recouverts de nouveaux dépôts, ils se sont enfoncés dans le sol et ont été soumis à des températures et à des pressions de plus en plus fortes. L'élévation de température a provoqué la rupture des liaisons hétéro-atomiques carbone-oxygène, carbone-azote, carbone-soufre avec libération de petites molécules correspondantes (CO_2 , H_2O , N_2).

C'est ainsi que se sont formés des édifices hydrocarbonés assez complexes, reflets du kérosène de départ et renfermant encore un peu d'azote, d'oxygène et de soufre (asphaltènes) et des fragments plus légers, exempts d'hétéroéléments : les hydrocarbures. A mesure que la profondeur d'enfouissement augmentait, apparaissaient les phénomènes de craquage conduisant à des molécules plus courtes jusqu'au méthane.

Les preuves de l'origine organique du pétrole résident dans l'existence de molécules optiquement actives dans le brut, qui ne peuvent avoir été synthétisées que par des êtres vivants, de porphyrines dérivant celles de la chlorophylle des plantes ou de l'hémine du sang des animaux et de structures hydrocarbonées vestiges de molécules typiques de la matière vivante [Lefebvre, 1978].

I.4. Composition du pétrole et des fractions pétrolières

C'est un mélange complexe majoritairement constitué d'hydrocarbures (93 à 99%(m/m)) mais également de composés organiques soufrés (0,01 à 6%(m/m)), azotés (0,05 à 0,5%(m/m)), oxygénés (0,1 à 0,5%(m/m)) et de certains métaux chimiquement liés à des molécules organiques (0,005 à 0,15%(m/m)), tels que le nickel et le vanadium. Il est composé d'un ensemble de molécules hydrocarbonées pouvant comporter de quelques unités à plus d'une centaine d'atomes de carbone ; [Perret et Wuithier, 1958].

Les molécules pétrolières ont aussi des masses molaires très diverses pouvant varier entre 16 g/mol de la molécule de méthane et plus de 10000 g/mol pour les molécules asphalténiques [Maubourguet, 1991].

La proportion de chaque élément, surtout des hétéroatomes et métaux, dépend fréquemment de l'origine géographique du gisement de pétrole, comme illustré par les exemples de pétroles bruts du Tableau I.1.

Tableau I.1 : Composition élémentaire de quelques pétroles bruts [Speight, 2014]

Composition	Bruts			
	Brent	Oural	Sahara blend	Athabasca
Origine géographique	Royaume-Uni	Russie	Algérie	Canada
Carbone (% poids)	86.1	85.8	88.2	83.9
Hydrogène (% poids)	13.4	12.6	11.6	10.8
Soufre (% poids)	0.4	1.4	0.13	4.8
Azote (ppm)	948	2050	310	4775
Métaux(ppm)	17.3	75.8	9.2	198.8
Densité à 15°C	0.833	0.869	0,804	1.011

Lorsque le pétrole brut est soumis au processus de raffinage, il est séparé en plusieurs sous-mélanges dénommés coupes pétrolières ou fraction pétrolière. Les fractions pétrolières sont traditionnellement caractérisées par un intervalle de distillation, exprimé en température d'ébullition normale ou en nombre d'atomes de carbone équivalent des paraffines. La Figure I.1 donne les principales coupes pétrolières obtenues dans les raffineries avec leurs frontières typiques au niveau du nombre d'atomes de carbone et de la température d'ébullition, aussi appelée points de coupe.

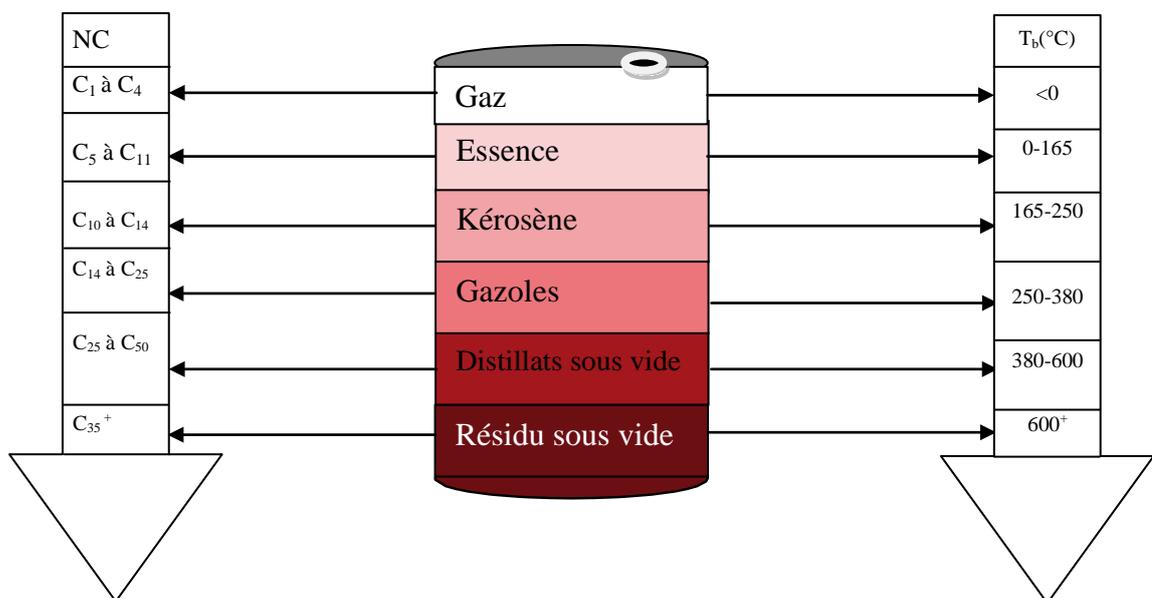


Figure I.1. Principales coupes pétrolières [Wauquier, 1994]

Le gaz et l'essence sont les coupes légères du pétrole. Leurs points de coupe supérieurs sont respectivement 0°C et 15-165°C et leurs molécules contiennent entre 1 et 4 et entre 5 et 11 atomes de carbone. Le kérosène et les gazoles correspondent aux coupes dites intermédiaires. Le kérosène est obtenu à un point de coupe de 165 à 250°C et la taille de leurs molécules varie entre C₉-C₁₀ à C₁₃-C₁₄. La température d'ébullition finale des gazoles est typiquement 250 à 380°C et leurs molécules ont 14 à 25 atomes de carbone au plus.

Enfin, les deux dernières coupes sont appelées coupes lourdes et sont normalement récupérées au fond de la colonne de distillation atmosphérique. Les distillats sous vide ou DSV contiennent les molécules avec un point d'ébullition entre 360-380°C et 500-600°C et un nombre d'atomes de carbone qui varient entre C₂₅ et C₄₀ à C₅₀. Le résidu sous vide correspond à la fraction la plus lourde du pétrole et est composé de molécules ayant un point d'ébullition supérieur à 500-600°C et un nombre d'atomes de carbone supérieur à C₄₀-C₅₀. Les coupes pétrolières possèdent des caractéristiques différentes selon l'origine du pétrole brut et de l'étape de raffinage dont elles sont issues. Par exemple, les gazoles dits Straight Run obtenus de la distillation atmosphérique contiennent normalement une haute teneur en paraffines et une basse teneur en aromatiques, tandis que l'inverse est observé dans le cas des gazoles Light Cycle Oil (LCO) qui sont issus du procédé de craquage catalytique.

La proportion de chaque coupe pétrolière dans les pétroles bruts, aussi appelée structure de rendement, dépend fortement de l'origine du pétrole, comme illustré dans la Figure I.2. Néanmoins, il est possible de remarquer une relation entre les structures de rendements et la densité des pétroles bruts lorsqu'on croise les données du Tableau I.1 avec celles de la Figure I.2. Plus la proportion en coupes lourdes est importante et plus la valeur de densité est haute. Le même type de relation est observé avec la teneur en hétéroatomes et en métaux ce qui est attendu car ces éléments se trouvent généralement sur les coupes lourdes.

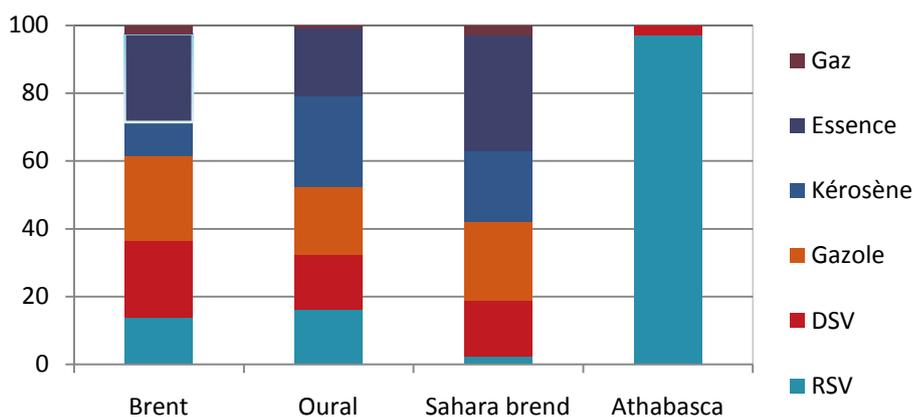


Figure I.2. Rendements en coupes pétrolières de quelques pétroles [Speight, 2014].

I.4.1. Constituants purs

Les pétroles sont constitués de mélanges de corps purs, mais ceux-ci sont en très grand nombre et la description des différentes fractions croît avec le nombre d'atome de carbone.

I.4.1.1. Les hydrocarbures

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

Les enchaînements moléculaires carbone-carbone peuvent être :

- Soit réunis par une simple liaison (suffixe ANE) $\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-}$
- Soit par des liaisons multiples, entraînant des insaturations.
- ❖ Double (suffixe ÈNE) $\text{>}\overset{|}{\text{C}}\text{=}\overset{|}{\text{C}}\text{<}$
- ❖ triples (suffixe YNE) $\text{-}\text{C}\equiv\text{C-}$

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

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

a. Les paraffines

Le terme paraffine désigne les molécules qui sont classiquement nommées hydrocarbures aliphatiques saturés ou alcanes. Ils sont constitués d'un enchaînement d'atomes de carbone portant chacun de 0 à 3 atomes d'hydrogène (sauf pour le plus simple d'entre eux, le méthane : CH_4). Chaque carbone est lié à quatre autres atomes (soit carbone, soit hydrogène) leur formule générale est : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. La chaîne des paraffines peut être soit linéaire, soit ramifiée. Dans le premier cas, la molécule est appelée paraffine normale ou n-paraffine, tandis que pour le deuxième cas on parle de paraffines ramifiées ou isoparaffines.

Dans une série homologue, par exemple celle des alcanes linéaires, les constantes physiques, telles que les points d'ébullition et de fusion augmentent régulièrement avec la masse moléculaire. Dans les conditions ordinaires le méthane est un gaz ($T_{\text{eb}} = -$

164°C), ainsi que l'éthane, le propane et le butane ($T_{eb} = -0,5^{\circ}\text{C}$) ; à partir du pentane ($T_{eb} = 35^{\circ}\text{C}$), les alcanes linéaires sont des liquides de point d'ébullition élevés et, à partir de $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ ($T_f = 22^{\circ}\text{C}$), ce sont des solides dont le point de fusion ne dépasse, cependant pas 100°C ($\text{C}_{60}\text{H}_{122}$, $T_f = 99^{\circ}\text{C}$). Du point de vue chimique, les paraffines sont inertes, elles donnent lieu à des réactions de substitution radicalaire. [Normand, 1985]. Le Tableau I.2 donne quelques exemples de paraffines avec leurs formules chimiques, structure et constantes physiques et chimiques qui peuvent être rencontrées dans un pétrole brut.

Tableau I.2: Exemple de quelques paraffines [Whitson, 1983].

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

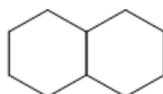
b. Les naphènes

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

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

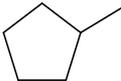
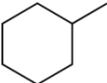
- Addition de chaînes paraffiniques latérales (ex : éthylcyclopentane).
- Fusion de plusieurs cycliques saturés (ex : décaline).

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



est constituée de 2 cycles accolés (la formule générale est alors C_nH_{2n-2}). Dans les cyclanes à 4 et 5 cycles, on trouve les hydrocarbures ayant conservé, en partie, la structure de la matière vivante à l'origine de la formation du pétrole (stéranes, hopanes) : ce sont les marqueurs biochimiques. Le Tableau I.3 montre quelques exemples de molécules naphténiques avec formule chimique, structure et Constantes physico-chimiques rencontrées dans le pétrole brut.

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

Constituants	Formule globale	Formule développée	MM	T _{éb} (°C)	Densité
Cyclopentane	C_5H_{10}		70.1	49.3	0.750
Méthylcyclopentane	C_6H_{12}		84.2	71.8	0.753
Cyclohexane	C_6H_{12}		84.2	80.7	0.783
Méthylcyclohexane	C_7H_{14}		98.2	100.9	0.774

c. Les oléfines (Alcènes)

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

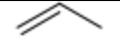
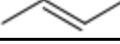
Comme les paraffines, les oléfines peuvent être structurées soit en chaîne linéaire, dénommées oléfines normales, soit en chaîne ramifiée, dénommées isooléfines. Les oléfines ne se rencontrent pas ou très peu à l'état naturel dans les pétroles bruts de par l'importante réactivité des doubles liaisons.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

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

Les oléfines sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les autres hydrocarbures. Du point de vue chimique, les oléfines sont réactives. Ils donnent lieu à des réactions

d'addition. Le Tableau I.4 donne quelques exemples de molécules oléfiniques rencontrées dans les coupes pétrolières.

Tableau I.4 : Exemple de quelques oléfines [Whitson et Curtis, 1983].

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

❖ Alcynes

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

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

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

d. Les aromatiques.

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

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

La formule chimique générale des aromatiques dépend fortement de leur dérivation par rapport à la structure benzénique de base. Pour les alkyles benzènes, la formule chimique générale est C_nH_{2n-6} , Les autres monoaromatiques contenant des cycles naphténiques ont comme formule brute C_nH_{2(n-c)-6} , où c représente le nombre de cycles

naphténiques dans la molécule. Pour les diaromatiques de type biphenyle alkylé qui ont comme formule brute C_nH_{2n-14} , tandis que la formule chimique générale est C_nH_{2n-12} pour les diaromatiques alkylés avec deux cycles benzéniques fusionnés. Le Tableau I.5 montre quelques exemples de molécules naphténiques rencontrées dans des coupes pétrolières.

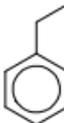
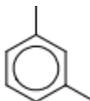
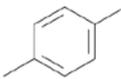
Selon leurs masses moléculaires, les aromatiques sont des liquides ou des solides à la température ordinaire (benzène $T_f = 5.5^\circ\text{C}$; $T_{eb} = 80^\circ\text{C}$), ils sont insolubles dans l'eau [Arnaud, 1966].

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

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

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

Tableau I.5: Constantes physico-chimiques de quelques aromatiques [Wauquier, 1994]

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

e. Autres hydrocarbures

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

En plus des paraffines, naphènes, oléfines et aromatiques, il est possible de trouver dans les mélanges pétroliers d'autres hydrocarbures insaturés, en particulier des cyclooléfines et des alcynes. Les cyclooléfines possèdent une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone sous forme cyclique, tandis que les alcynes sont des hydrocarbures aliphatiques contenant des triples liaisons carbone-carbone. Comme les oléfines, ces composés sont très réactifs. C'est pourquoi ils ne sont pas détectés dans les pétroles bruts et leurs teneurs dans les coupes pétrolières sont très faibles. Le tableau I.6 les propriétés physiques de quelques hydrocarbures insaturés ainsi que leur formule chimique et structure. Il montre quelques exemples de ces molécules rencontrées dans les coupes pétrolières.

Tableau I.6 : Propriétés physiques de quelques hydrocarbures [Wauquier, 1994].

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

I.4.1.2. Composés organiques hétéroatomiques

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

A. Composés soufrés

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

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

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



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

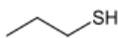
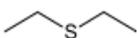
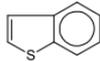
Les disulfures de formule générale R-S-S-R' sont surtout présents dans les fractions légères.

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

doublet de l'atome de soufre permet de créer une orbitale moléculaire très stable, comme pour les aromatiques. C'est pourquoi les sulfures thiophéniques sont plus difficiles à éliminer. De par leur point d'ébullition, ces molécules se trouvent généralement dans les coupes moyennes et lourdes.

Quelques exemples de composés soufrés rencontrés dans les pétroles bruts et dans les coupes pétrolières sont illustrés dans le Tableau I.7.

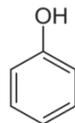
Tableau I.7 : Structure de composés soufrés présents dans les produits pétroliers

Familles	Thiols	Sulfures	Disulfures	Thiophènes
exemples				

B. Composés oxygénés

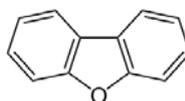
Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre. Bien que peu abondant, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable ; en particulier il est responsable de l'acidité des pétroles. On trouve l'oxygène dans :

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



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

Exemples : dibenzofurane

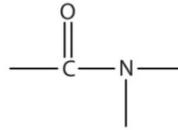


- Les acides carboxyliques : R-COOH
R est un radical alkyl, un cycle aromatique ou un cycle saturé. Dans ce cas, il s'agit des acides naphthéniques, dans lesquels le groupe carboxyle est lié soit à un cyclopentane ou un cyclohexane, les acides naphthénique, abondants dans certains pétroles bruts, sont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

C. Composés azotés

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

- D'amides soit saturées, soit aromatiques :

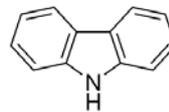


- D'amines :



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

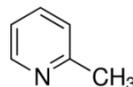
Par exemple, le dibenzopyrrole :



- De pyridines (azote basique) :

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

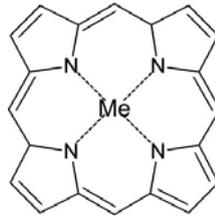
Exemple :



2 méthyl pyridine

D. Composés organométalliques

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



I.4.2. Composés chimiquement mal définis.

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

I.4.2.1. Les asphaltènes

Lorsque l'on parle des coupes pétrolières lourdes, il est nécessaire de faire référence aux composés asphalténiques. Contrairement aux composés décrits ci-dessus, les asphaltènes ne sont pas définis en termes de caractéristiques structurales, mais par des conditions purement opératoires. Ces composés sont donc définis comme la fraction du pétrole qui est insoluble dans un solvant paraffinique, mais soluble dans le toluène [Speight, 2014]. Ce sont des particules de type colloïdal, de couleur noirâtre et de masse moléculaire pouvant varier de 500 à 1000 [Groenzin et Mullins, 2000]. Ils sont présents dans les pétroles bruts sous forme de suspensions. Au laboratoire, ils sont précipités à l'heptane normal, la partie soluble étant constituée par les maltènes. Ils sont à l'origine de nombreux problèmes de bouchage au niveau de la formation et des tubings de production, limitant ainsi la production.

I.4.2.2. Les résines

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

I.5. Classification des pétroles bruts

Après la découverte d'un gisement de pétrole, on lui fait subir des analyses afin de le classer. Cette classification a une grande importance dans la détermination de son schéma de traitement, pour cela il existe trois méthodes de classification [Agguini, 2006].

I.5.1. Classification industrielle

Les pétroles sont répartis dans la pratique industrielle en : Légers, moyens et lourds (voir le tableau I.8). Ils sont déterminés par simple mesure de la densité.

Tableau I.8 : Classification des pétroles bruts [Perret et Wuithier, 1958].

Type du pétrole	Densité
Pétrole léger	0,77 à 0,84
Pétrole Moyen	0,84 à 0,89
Pétrole lourd	> 0,89

Les pétroles légers contiennent une quantité relativement importante des fractions claires (essences, kérosènes, gas-oil). Ils sont paraffiniques, peu sulfureux, peu gommeux, de faible indice d'octane.

Les pétroles lourds sont aromatiques, contenant beaucoup de cires, ils donnent peu de fractions claires, une quantité importante en gomme, un rendement élevé en coke ainsi qu'un bitume de bonne qualité.

Tableau I.9: Densité moyenne de quelques pétroles bruts [Perret et Wuithier, 1958].

Bruts	Densité
Brut Hassi Messaoud	0.848
Brut Arabian light (Arabie saoudite)	0.858
Brut Cyrus (Iran)	0.940
Brut Boscán (Venezuela)	1.000

Il est évident que cette densité variable (voir le tableau I.9) reflète des compositions en familles chimiques très différentes.

I.5.2. Classification chimique

Cette classification divise le pétrole selon la prédominance de l'une des familles d'hydrocarbures qui peuvent être paraffiniques, naphthéniques, aromatiques ou mixtes. Cette classification peut être mise en œuvre par le facteur de caractérisation Kuop de Watson. Le calcul de ce facteur repose sur les constatations que la densité des hydrocarbures est liée à leur rapport C/H (à leur caractère chimique) et que leur point d'ébullition est lié à leur nombre de carbones. Le tableau I.10 nous donne une idée sur les proportions des hydrocarbures dans chaque type de brut.

Tableau I.10 : Classification des bruts par familles chimiques [Perret et Wuithier, 1956].

Nature des HC	brut paraffinique (%)	brut naphténiqne (%)	brut asphaltique (%)
Paraffines	40	12	5
Naphtènes	48	75	15
Aromatiques	10	10	20
Asphaltiques	2	3	60

On ne parle pas de pétrole à base aromatique car les hydrocarbures appartenant à ces familles n'ont jamais constitué la majeure partie des fractions légères. En revanche, on emploie la dénomination à base asphaltique lorsque les fractions lourdes contiennent des produits semblables aux asphaltes naturels.

I.5.3. Classification technologique

Elle est basée sur la connaissance de :

A. Teneur potentielle en soufre

Le pétrole se divise en trois classes :

- Pétrole peu sulfureux si la teneur ne dépasse pas 0,5% (% massique)
- Pétrole sulfureux, si la teneur est comprise entre 0,5 et 2%
- Pétrole très sulfureux si sa teneur est > 2%

B. Teneur potentielle en fractions claires PF = 350°C

- Teneur élevée, PF = 350°C supérieure à 45% (pétrole léger).
- Teneur moyenne, entre 30 et 45 % (pétrole moyen).
- Teneur faible, inférieure à 30% (pétrole lourd).

C. Teneur potentielle en paraffines

En fonction de la teneur en paraffines et de la possibilité de la fabrication des carburateurs, des carburants diesel et des huiles de distillat de base à partir du pétrole brut, avec ou sans déparaffinage, on distingue trois espèces de pétrole:

- P₁- pétrole peu paraffinique ≤ 1.5%
- P₂- pétrole paraffinique 1.5 à 6%
- P₃- pétrole très paraffinique > 6%.

I.6. Normes et spécifications des produits pétroliers

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

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

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

Parmi ces organismes, nous citons:

ASTM : American Society for Testing and Materials

IP : Institute of Petroleum

ISO : International Standard Organization

AFNOR : Association Française de Normalisation

DIN : Deutsches Institut für Normung

UOP : Universal Oil Product from USA

IANOR : Institut Algérien de Normalisation

Il existe deux types de normes sur les produits pétroliers :

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

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

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

I.7 Raffinage

Le raffinage du pétrole consiste à fractionner le pétrole brut issu de l'exploitation de champs pétrolifères en plusieurs coupes pétrolières qui sont ensuite transformées en produits à haute valeur commerciale tel que :

- les carburants : les essences, les kérosènes, les gazoles
- les combustibles : le gaz de pétrole liquéfié (GPL), les fuels domestiques
- les produits intermédiaires pour la pétrochimie : les naphthas
- les produits de spécialité : les huiles lubrifiantes, les solvants, les bitumes

Pour obtenir ces produits, le raffinage fait appel à une grande variété d'opérations unitaires qui sont réunies dans un réseau de procédés industriels, la raffinerie. Entre les procédés de raffinage, il est possible de distinguer cinq grandes catégories :

- Les procédés de fractionnement
- Les procédés de transformation des coupes légères/ moyennes
- Les procédés de transformation des coupes lourdes ou conversion
- Les procédés de traitement
- Les procédés annexes

I.7.1. Les procédés de fractionnement

Les procédés de fractionnement permettent de séparer un mélange pétrolier en fractions plus simples ou plus étroites. Dans le raffinage, les principaux procédés de séparation sont la distillation atmosphérique du pétrole brut et la distillation sous vide du résidu atmosphérique.

- ❖ **La distillation atmosphérique** ou distillation primaire constitue la première et la principale étape du raffinage. Précédée d'une opération de dessalage (lavage à l'eau et à la soude) pour enlever les minéraux, cette opération permet de fractionner le pétrole brut en différentes coupes pétrolières, traditionnellement nommées coupes Straight Run (SR).
- ❖ **La distillation sous vide (DSV)** du résidu atmosphérique est une étape complémentaire de la distillation primaire. En effet, le résidu atmosphérique contient les molécules avec un point d'ébullition supérieur à 380°C. Au-delà de cette température, les molécules commencent à subir des réactions de craquage thermique avant de s'évaporer. C'est pourquoi, la distillation du résidu est effectuée sous pression réduite. Cette opération permet de récupérer en tête de colonne, le DSV qui sera ultérieurement soumis à des procédés de conversion pour obtenir des produits valorisables. La fraction non distillée correspond à la coupe **résidu sous vide** (RSV) qui contient la majeure partie des impuretés du brut, comme le soufre, l'azote, les métaux et les asphaltènes.

I.8. Conclusion

Nous avons vu que le pétrole est un plein de molécules. Le contexte énergétique actuel pousse toutefois l'industrie pétrolière à diriger ses recherches vers l'exploitation des produits du pétrole. Ces produits font donc l'objet de nombreux travaux visant à optimiser leur conversion en produits valorisables et à limiter leur impact sur l'environnement. L'optimisation de ces procédés nécessite la caractérisation des fractions pétrolières. Les analyses de référence actuellement utilisées pour leur caractérisation sont cependant chronophages et coûteuses. Le nombre d'analyses disponibles pour le suivi des procédés est par conséquent restreint par les coûts et les délais. Une Prédiction est donc nécessaire pour fournir une vue sur les caractéristiques et pour faire face à la demande analytique croissante soutenue par les recherches menées sur les procédés de valorisation. Dans le chapitre suivant, un bilan sera réalisé sur les différentes propriétés pour la caractérisation des produits pétroliers.

CARACTÉRISATION DE PÉTROLE BRUT ET DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

II.1. Introduction	24
II.2. Différentes paramètres et propriétés physiques	24
II.2.1. Poids moléculaire	24
II.2.2. Point d'ébullition	24
II.2.3. Masse volumique, Gravité Spécifique et Gravité API	25
II.2.4. Les propriétés critiques	26
II.2.5. Facteur Acentrique	28
II.2.6. Indice de réfraction	29
II.2.7. Pression de vapeur	30
II.2.8. Viscosité dynamique et viscosité cinématique	30
II.2.9. Facteur de caractérisation de Watson	31
II.2.10. Point éclair	31
II.2.11. Point d'aniline	32
II.2.12. Point de trouble, point de congélation et point de fusion	32
II.2.13. L'enthalpie de vaporisation	32
II.3. Caractérisation des fractions pétrolières	33
II.3.1. Développement de la courbe TBP	33
II.3.1.1. Points d'ébullitions moyens	33
II.3.1.2. Compléter la TBP	35
II.3.2. Prédiction des propriétés des hydrocarbures	36
II.3.2.1. Prédiction de la masse volumique et de la densité	36
II.3.2.2. Prédiction du poids moléculaire	37
II.3.2.3. Prédiction de la viscosité cinématique	42
II.3.2.4. Prédiction des propriétés critiques	45
II.3.2.5. Prédiction d'enthalpie de vaporisation	49
II.4. Revue des méthodes expérimentales	52
II.4.1. Points d'ébullition et courbes de distillation	52
II.4.1.1. Méthodes d'essai en laboratoire	53
II.4.1.2. Méthode du TBP	55
II.4.1.3. EFV (Equilibrium Flash Vaporization)	56
II.4.2. Masse volumique, Gravité Spécifique et Gravité API	56
II.4.2.1. Méthodes d'essai en laboratoire	57
II.4.3. Viscosité cinématique	60
II.4.3.1. Méthodes d'essai en laboratoire	61
II.4.4. Détermination des propriétés critiques	62
II.4.5. Détermination d'enthalpie de vaporisation	62
II.5. Conclusion	62

II.1. Introduction

Les pétroles bruts ont des caractéristiques physiques et chimiques très variables d'un champ de production à un autre et même à l'intérieur du même gisement.

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques globales des pétroles bruts va conditionner le traitement initial (séparation des gaz associés et stabilisation du champ de production), le transport, le stockage, le raffinage et bien entendu le prix.

II.2. Différents paramètres et propriétés physiques

II.2.1. Poids moléculaire (M)

Le poids moléculaire d'un composé est la somme des poids atomiques des différents éléments contenus dans le composé. Il est normalement appliqué pour convertir les quantités molaires en masse pour des applications pratiques. En outre, c'est l'une des propriétés de caractérisation importantes pour les hydrocarbures purs et les fractions pétrolières.

Généralement, le composé hydrocarboné comprend les éléments suivants. Le Carbone (C), Hydrogène (H), Soufre (S), Oxygène (O) et Azote (N) [Riazi, 2005].

Les poids atomiques de ces éléments sont C = 12,011, H = 1,008, S = 32,065, O = 16,0, N = 14,01, comme spécifié dans les normes IUPAC, (2013) (Union internationale de chimie pure et appliquée).

Par exemple, le poids moléculaire du cyclopentane (C₅H₁₀) est calculé comme étant $12,011 \times 5 + 1,008 \times 10 = 70,1$ kg / kmol.

Le poids moléculaire est l'indication de la structure moléculaire et la taille de ce composé. Les domaines dans lesquels le poids moléculaire joue un rôle vital sont l'équilibre physique ou énergétique, l'équilibre de phase thermodynamique, la cinétique de réaction, les opérations unitaires telles que la distillation, l'extraction et l'absorption [Schneider, 1998]. Le poids moléculaire généralement exprimé en kg / kmol, g / mol ou lb / mol.

II.2.2. Point d'ébullition (T_b)

Le point d'ébullition d'une fraction pétrolière est la température à laquelle elle commence à bouillir et passe de l'état liquide à l'état de vapeur à une pression de 1 atm. [Wuithier, 1965].

En d'autres termes, pour une fraction pétrolière c'est la température à laquelle la pression de vapeur est égale à la pression atmosphérique. A la pression de 1 atm, le point d'ébullition est appelé point d'ébullition normal qui est indiqué par les lettres T_b . Lorsque le point d'ébullition est à d'autres pressions telles que 1, 10 ou 50 mm d'Hg, alors il est appelé température de saturation au lieu du point d'ébullition normal [Riazi, 2005]. Le point d'ébullition est l'un des paramètres caractéristiques essentiels, généralement utilisé pour déterminer la volatilité des différentes fractions pétrolières et prédire les propriétés physiques des fractions telles que le poids moléculaire (M), la viscosité (μ), la composition des hydrocarbures (x_i), le facteur acentrique (ω), les propriétés critiques (T_c , P_c et V_c), l'indice de réfraction (η), l'enthalpie de vaporisation, etc.

II.2.3. Masse volumique (ρ), Gravité Spécifique (SG) et Gravité API

La masse volumique de tout liquide est la masse par unité de volume. C'est une propriété dépendant de la température et de la pression, où la masse volumique d'un liquide diminue à mesure que la température augmente, et vice versa. En général, la pression affecte la masse volumique du liquide, mais le changement n'est pas aussi profond que la température. Les unités utilisées pour exprimer la masse volumique sont le kg/m^3 , g/cm^3 et lb/ft^3 . Pour le pétrole, la masse volumique est fréquemment exprimée à la condition de référence de « 20°C et 1 atm. » [Daubert, 1997].

La gravité spécifique « Specific Gravity (SG) » est un paramètre physique sans dimension spécifique à chaque produit. C'est le rapport entre la masse d'un certain volume d'échantillon à une température donnée et celle du même volume d'eau à une température de référence ; généralement, on se réfère à l'eau à 4°C ; elle est notée d_4^T .

$$d_4^T = \frac{\text{la masse du volume du corps à } T}{\text{la masse du même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}} = \text{Gravité spécifique} \quad (\text{II.1})$$

Dans le système francophone, on mesure la d_4^{15} ou la d_4^{20} .

Dans le système Anglo-saxon, la gravité spécifique est définie pour deux températures standards identiques, soit 60°F, et symbolisée par SG ou $\text{SG}_{60/60\text{F}}$. Elle peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{SG} = \frac{d_4^{15}}{0,999904} \quad (\text{II.2})$$

La SG est également appelée densité relative qui est définie comme la densité d'un liquide divisé par la densité de l'eau dans les mêmes conditions de température et de

pression. Les conditions standards auxquelles la densité est exprimée sont de 15,5°C (60 °F) et 1 atm. [Daubert, 1997].

La densité à 15,5°C est habituellement utilisée comme paramètre d'entrée avec le point d'ébullition (T_b) pour prédire les différentes propriétés physiques des fractions pétrolières. Mathématiquement, ça peut être défini comme :

$$\text{Gravité spécifique, } 60F/60F = \frac{\text{la densité de liquide à } 60^{\circ}F}{\text{la densité d'eau à } 60^{\circ}F} \quad (\text{II.3})$$

Dans l'industrie pétrolière, la gravité API est largement utilisée pour désigner les fractions pétrolières introduites par l'American Petroleum Institute (API). La gravité API est définie comme suite :

$$\text{gravité API} = \frac{141,5}{SG(\text{à } 60/60^{\circ}F)} - 131,5 \quad (\text{II.4})$$

Généralement, les valeurs de gravité API sont élevées pour les fractions d'hydrocarbures légers et plus faibles pour les fractions d'hydrocarbures lourds. Parfois, elle a été utilisée comme paramètre d'entrée avec le facteur de caractérisation de Watson (K_w) pour prédire les propriétés des fractions pétrolières telles que les poids moléculaires et les viscosités cinématiques. Il est généralement exprimé en degré API [Riazi, 2005].

La détermination de la densité se fait au moyen de trois méthodes :

Méthode du pycnomètre ;

Méthode de l'aréomètre ;

Méthode du densimètre électronique.

II.2.4. Les propriétés critiques (T_C , P_C , V_C)

« Critique », ce terme a été proposé par Andrews (1869, 1876) dans ses travaux sur les propriétés du dioxyde de carbone. Les travaux de Van der Waals (1873) et développement de la loi des états correspondants furent le point de départ d'une multitude de méthodes expérimentales visant à mesurer les propriétés critiques des corps purs et des mélanges [Riazi, 2005]

La connaissance des propriétés critiques est indispensable dans le traitement des mélanges d'hydrocarbures où la coexistence d'une phase gazeuse et liquide est fréquente. Ils permettent de prévoir le comportement des fluides dans un large intervalle de températures et de pression et définir ainsi les conditions d'existence de leurs différentes phases.

Dans le diagramme température-pression-volume (représentée dans la figure II.1), le point critique est un état de phase auquel la phase liquide et la phase vapeur peuvent coexister à l'équilibre. C'est le point auquel toutes les propriétés de la phase liquide et de la phase vapeur sont égales. La température, la pression et le volume correspondants au point critique sont appelés respectivement température critique (T_c), pression critique (P_c) et volume critique (V_c). Tout gaz au-dessus de sa température critique ne peut pas être liquéfié avec un simple changement de pression. En outre, un liquide au-dessus de sa pression critique ne peut pas être transformé en phase gazeuse, quelle que soit la température. Tout fluide au-dessus de son point critique est appelé fluide supercritique. Le volume critique (V_c) est le volume molaire à sa température et pression critiques (T_c et P_c) [Riazi, 2005].

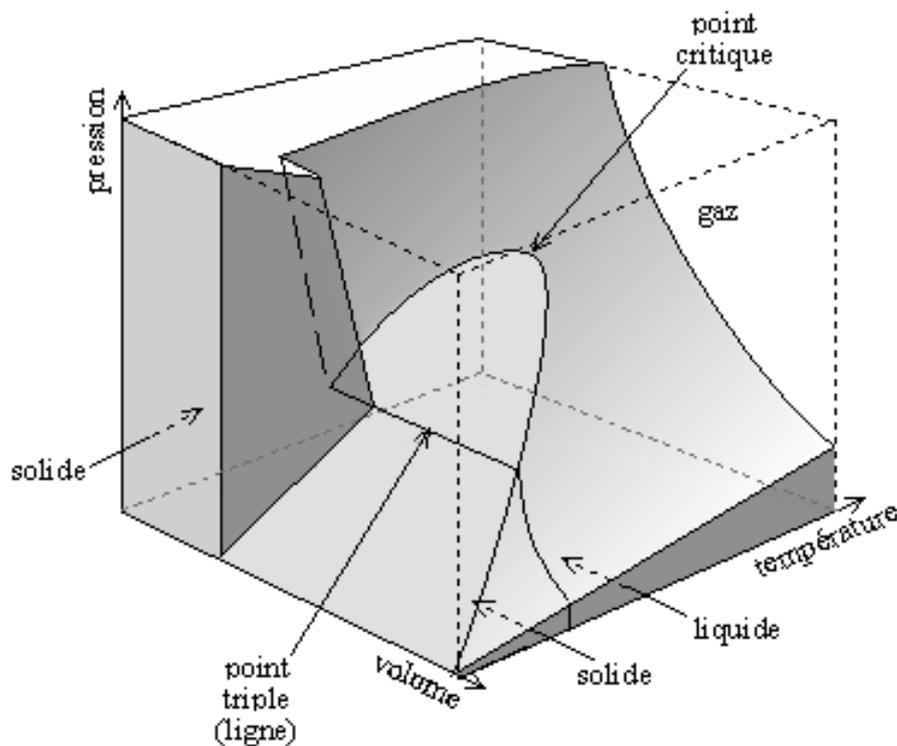


Figure II-1 : Diagramme (P, V, T) pour un corps pur

Dans un domaine de coordonnées pression- température (figure II.2), la pression et la température critique sont les coordonnées du point critique qui représente la borne supérieure au-dessus de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible, au-delà de laquelle le changement de phase n'est plus observé. Dans le cas d'un mélange, il se trouve à la jonction des courbes de bulle et de rosée.

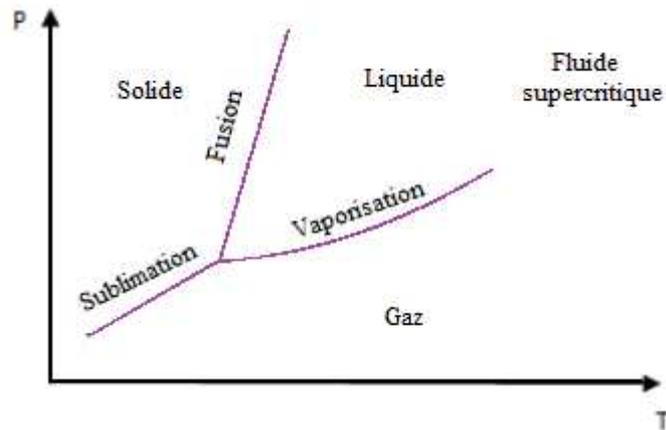


Figure II-2 : Diagramme P-T d'un corps pur

Le point critique correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur. La séparation d'un tel mélange est donc impossible en ce point où la chaleur de vaporisation est nulle (voir Figure II-3).

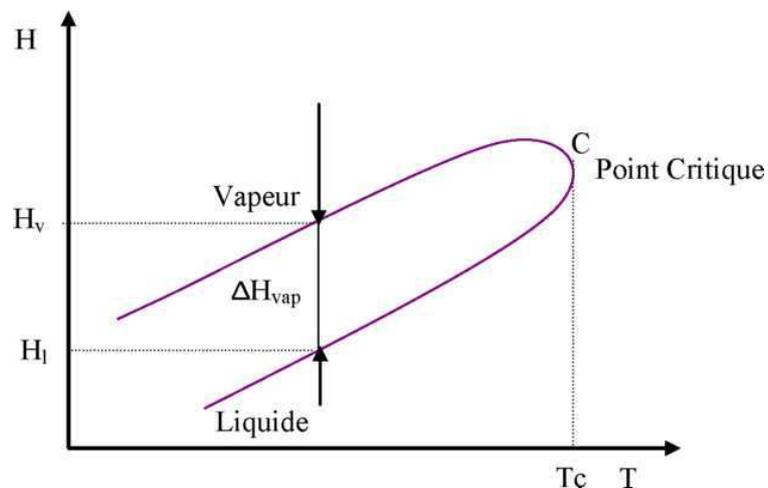


Figure II-3 : Représentation graphique de la chaleur de vaporisation pour un mélange

Les propriétés critiques des hydrocarbures ou des fractions pétrolières sont très importantes pour la détermination des conditions de phase existantes, des plages de fonctionnement admissibles des réacteurs et des équipements de transfert de matière tels que les colonnes de distillation, les absorbeurs, les colonnes d'extraction, etc. [Daubert, 1997]. Ces propriétés sont également utilisées pour calculer les propriétés physiques, thermodynamiques, et de transport des fractions pétrolières.

II.2.5. Facteur Acentrique (ω)

Le facteur acentrique est l'un des paramètres de caractérisation développés par Pitzer, pour améliorer la précision des équations d'états correspondants pour les hydrocarbures lourds. Il est défini comme une mesure de la déviation des propriétés

thermodynamiques d'un fluide particulier aux propriétés calculées à partir du principe des états correspondants. L'équation suivante est utilisée pour le calcul du facteur acentrique (ω) [Riazi, 2005].

$$\omega = -\log_{10}(P_r^{\text{vap}}) - 1 \quad (\text{II.5})$$

où P_r^{vap} est une pression de vapeur réduite, P^{vap} / P_c , et il s'agit d'un paramètre sans dimension. P^{vap} est la pression de vapeur à $T = 0,7 \times T_c$, en bar. P_c est la pression critique, en bar, T_c est la température critique, en K, T est la température, en K.

En d'autres termes, c'est une mesure de la déviation des propriétés thermodynamiques d'un fluide particulier par rapport aux propriétés des molécules sphériques idéales (par exemple des gaz inertes tels que l'hélium, l'argon, le xénon, etc.).

Pour les gaz inertes $\omega = 0$, les molécules d'hydrocarbures étant non sphériques, elles ont un facteur acentrique différent de zéro et augmentent avec l'augmentation du poids moléculaire de la fraction (Erling & Wei, 2005). Indirectement, il sert à l'estimation de la taille et de la forme des molécules comprises dans les fractions pétrolières [Daubert, 1997].

II.2.6. Indice de réfraction (I)

L'indice de réfraction est le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à la vitesse de la lumière dans un fluide pour lequel l'indice de réfraction doit être mesuré. L'indice de réfraction est une grandeur sans dimension et une fonction d'état qui dépend de la température et de la pression du fluide.

$$I = \frac{\text{la vitesse de la lumière dans le vide}}{\text{la vitesse de la lumière dans le fluide}} \quad (\text{II.6})$$

La vitesse de la lumière est différente pour différents médiums. Le vide et les gaz ont la vitesse de la lumière au niveau maximum, alors qu'elle est moindre pour les liquides. Par conséquent, l'indice de réfraction (I) est supérieur à l'unité pour le milieu liquide, et il est proche de l'unité pour le milieu gazeux. L'indice de réfraction est un paramètre de caractérisation important habituellement utilisé pour reconnaître la composition de type moléculaire. Par exemple, $I = 1,3326$ pour le n-butane (paraffine), $I = 1,4503$ pour le n-undécylcyclopentane (naphthane) et $I = 1,4972$ pour le m-xylène (aromatique). Les valeurs de l'indice de réfraction augmentent de la paraffine aux hydrocarbures aromatiques [Riazi, 2005].

II.2.7. Pression de vapeur (P^{vap})

A l'état d'équilibre thermodynamique, la pression de vapeur d'une substance particulière est la force exercée par unité de surface par les vapeurs de liquide ou de solide présentes dans un système. En d'autres termes, c'est la pression à laquelle la phase vapeur d'une substance est en équilibre avec la phase liquide ou solide de la substance. La pression de vapeur est également appelée pression de saturation (P^{sat}) et la température correspondante est appelée température de saturation (T^{sat}) [Daubert, 1997]. La pression de vapeur augmente de façon non linéaire avec la température. En dessous de la pression atmosphérique, la pression de vapeur d'un liquide à n'importe quelle température est toujours inférieure à 1 atm. Lorsque la pression de vapeur se rapproche de la pression atmosphérique, la température de saturation se déplace également vers la température d'ébullition. Comme mentionné précédemment, le point d'ébullition est la température à laquelle la pression de vapeur d'une substance est égale à la pression atmosphérique. La pression de vapeur la plus élevée de toute substance est la pression critique de cette substance. La pression de vapeur est la propriété qui indique la volatilité d'un liquide. Il est généralement utilisé dans le calcul des propriétés physiques, la perte de vapeur et la plage d'inflammabilité d'un liquide. Plus la pression de vapeur d'un liquide est élevée, plus le liquide est volatil. Les liquides plus volatiles ont généralement une pression critique plus élevée, une température critique plus basse, une densité plus faible et un point d'ébullition plus bas [Riazi, 2005].

II.2.8. Viscosité dynamique (μ) et viscosité cinématique (ν)

Lorsqu'un fluide s'écoule, la viscosité dynamique (μ) est le rapport entre la contrainte de cisaillement (τ) dans le flux et le taux de déformation de cisaillement ($\partial u/\partial y$) dans le fluide. La viscosité dynamique n'est rien d'autre que la mesure de la résistance à l'écoulement du fluide. Cela dépend du type de fluide, du temps nécessaire pour faire circuler le fluide, de la température et de la pression de l'environnement dans lequel le fluide s'écoule. La viscosité dynamique est exprimée en Pascal-seconde (Pa.S) ou en poise(P).

La viscosité cinématique (ν) est le rapport entre la viscosité dynamique (μ) d'un fluide et sa la masse volumique (ρ) à la même température.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{II.7})$$

La viscosité cinématique est le rapport entre le transfert de quantité de mouvement et le stockage de quantité de mouvement. Ces types de rapports sont appelés diffusivités

et sont en (m²/s) ou cSt (mm²/s) [ASTM 445, 1989]. Les viscosités dynamiques et cinématiques sont des propriétés de transport utilisées pour la caractérisation des hydrocarbures. De nombreux produits pétroliers sont utilisés comme lubrifiants dans les machines ou les équipements. Le bon fonctionnement de ces machines et ces équipements dépend de la viscosité des lubrifiants qui sont utilisés. La viscosité dynamique ainsi que la viscosité cinématique sont toutes deux utilisées pour prédire les propriétés physiques, développer la conception du procédé, concevoir l'équipement et les installations de stockage et de transport.

II.2.9. Facteur de caractérisation de Watson (K_w)

En 1933, Watson et Nelson ont proposé le paramètre de caractérisation. Le facteur de caractérisation de Watson (K_w) met en corrélation deux propriétés physiques, à savoir le point d'ébullition moyen et la densité. Le facteur est défini comme suit, [Riazi, 2005] :

$$K_W = \frac{(1,8 \times T_b)^{1/3}}{SG} \quad (\text{II.8})$$

Où T_b est le point d'ébullition moyen en K ; SG est la densité à 60 °F (15,2 °C). Le facteur de caractérisation de Watson aide à déterminer les différentes compositions moléculaires telles que paraffinique, naphténique et aromatique dans les fractions pétrolières. Il montre les compositions dans une gamme spécifique de 13,0 (haute paraffinique) à 10,0 (très aromatique) [Whitson, 1983].

En utilisant la relation (II.19) de Riazi et Daubert, Whitson a développé une nouvelle corrélation basée sur le poids moléculaire et la densité des hydrocarbures est comme suite :

$$K_W = 4.5579M^{0,15158}SG^{-0,84573} \quad (\text{II.9})$$

Le facteur de caractérisation de Whitson est également utilisé pour prédire différentes propriétés physiques de fractions pétrolières telles que la viscosité cinématique, la densité API, le poids moléculaire, etc.

II.2.10. Point éclair

Le point éclair est la température la plus basse à laquelle la pression de vapeur d'une fraction pétrolière peut produire suffisamment de vapeur pour former un mélange inflammable dans l'air ambiant. Pour allumer le mélange, une source externe est requise comme étincelle ou flamme. Les hydrocarbures à haute pression de vapeur (hydrocarbures légers) ont des points éclair bas et vice versa. Les points éclair des

hydrocarbures sont directement proportionnels à leurs points d'ébullition. Le point éclair est un paramètre très important pour les conditions de sécurité, telles que le stockage des hydrocarbures ou le transport des hydrocarbures. Le point éclair de toute fraction d'hydrocarbure devrait être plus grand que la température ambiante pour minimiser la possibilité d'incendie [Riazi, 2005].

II.2.11. Point d'aniline

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle une fraction pétrolière est miscible avec le même volume d'aniline. C'est le paramètre utilisé pour estimer la part des aromatiques dans les fractions pétrolières. Le point d'aniline d'un hydrocarbure dépend du poids moléculaire et du nombre de carbone de cet hydrocarbure. Il augmente à mesure que le poids moléculaire et le nombre de carbone augmentent [Daubert, 1997]. Les hydrocarbures aromatiques lourds ont des points d'aniline bas parce que l'aniline elle-même est un composé aromatique ; les aromatiques lourds sont facilement miscibles avec l'aniline par rapport aux hydrocarbures légers. La procédure ASTM D611 est utilisée pour déterminer expérimentalement les points d'aniline [Riazi, 2005].

II.2.12. Point de trouble, point de congélation et point de fusion

Parfois, les hydrocarbures lourds, en particulier les cires, le goudron et l'asphalte, perdent leur fluidité et se transforment en solides. Cette solidification provoque de sérieux problèmes de traitement, de stockage et de transport des hydrocarbures. Par conséquent, en tenant compte de la sécurité, la connaissance du point de trouble, du point de congélation et du point de fusion est importante. Le point de trouble est la température la plus basse à laquelle les cristaux de cire commencent à former des cristaux dans les fractions lourdes d'hydrocarbures par un refroidissement progressif dans des conditions standards. Le point de congélation est la température à laquelle les hydrocarbures purs se solidifient à 1 atm. Le point de fusion est la température à laquelle les hydrocarbures purs commencent à se liquéfier ou à fondre à 1 atm. [Riazi, 2005].

II.2.13 L'enthalpie de vaporisation

Ces attractions entre dipôles permanents ont une grande influence sur l'évaporation d'un liquide ou la condensation d'un gaz.

Une variation d'énergie accompagne ces deux changements d'état. La quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une mole de substance de l'état liquide à l'état de vapeur (à la température d'ébullition et à une pression constante) est appelée l'enthalpie

de vaporisation (ΔH_{vap}). Le processus est endothermique, ΔH_{vap} est de signe positif. Le changement inverse, la condensation, dégage quant à lui de la chaleur, et l'enthalpie de condensation, égale en valeur absolue à l'enthalpie de vaporisation, est alors affectée d'un signe négatif.

Plus les forces d'attraction entre les molécules à l'état liquide sont élevées, plus les forces d'attraction entre les molécules à l'état liquide sont élevées, plus il faut de l'énergie pour les séparer. Ainsi, on s'attend à ce que les ΔH_{vap} des composés polaires soient plus grandes que celles de composés non polaires de masses molaires voisines.

II.3. Caractérisation des fractions pétrolières

II.3.1. Développement de la courbe TBP

Il existe diverses méthodes de distillation standards telle que ASTM D86, ASTM D2892, ASTM D2887 (distillation simulée). Les courbes obtenues à partir des méthodes de distillation ci-dessus sont différentes les unes des autres. La courbe la plus utile et la plus fiable est la vraie courbe d'ébullition (TBP, True boiling point curve) qui montre une séparation appropriée des fractions ou des produits pétroliers. La courbe d'ébullition d'ASTM D2892 est la vraie courbe d'ébullition, car ASTM D2892 utilise une colonne de distillation avec plus de 15 étages théoriques pour atteindre un degré de séparation élevé. Considérant que les courbes obtenues à partir des autres méthodes ASTM D86 et ASTM D2887 ne sont pas sous la forme d'une courbe TBP ; les points d'ébullition de ces méthodes n'indiqueront pas de véritables points d'ébullition pour les fractions pétrolières. Par conséquent, ces courbes doivent être converties en courbes TBP. Dans les sections qui suivent, on discutera le concept des points d'ébullition moyens et la prédiction de la courbe de distillation complète.

II.3.1.1. Points d'ébullition moyens

Les points d'ébullition pour les pétroles bruts ou les fractions pétrolières sont représentés par les courbes de distillation ou les courbes TBP. Mais pour la prédiction des propriétés physiques ou la caractérisation d'une fraction pétrolière, une seule valeur de point d'ébullition est requise. Par conséquent, une moyenne ou un point moyen d'une plage de point d'ébullition d'une fraction particulière est utilisée comme point d'ébullition de caractérisation unique pour cette fraction. Il existe cinq types différents de points d'ébullition moyens qui sont normalement utilisés dans la caractérisation. Les trois premiers sont VABP (volume average boiling point), MABP (molar average

boiling point) et WABP (weight average boiling point). Ces points d'ébullition moyens sont définis par les équations suivantes [Riazi, 2005] :

- Volume average boiling point

$$VABP = \sum_{i=1}^n x_{vi} T_{bi} \quad (\text{II.10})$$

- Molar average boiling point

$$MABP = \sum_{i=1}^n x_i T_{bi} \quad (\text{II.11})$$

- Weight average boiling point

$$WABP = \sum_{i=1}^n x_{wi} T_{bi} \quad (\text{II.12})$$

où x_{vi} , x_i et x_{wi} sont respectivement la fraction volumique, la fraction molaire et la fraction massique du composant i . T_{bi} est le point d'ébullition normal du composant i en Kelvin. Les deux points d'ébullition moyens restants sont CABP (Cubic average boiling point) et MeABP ((Mean average boiling point). Ces points d'ébullition sont définis par les équations suivantes [Riazi, 2005] :

- Le CABP est calculé en utilisant l'équation suivante

$$CABP = \left(\frac{1}{1,8}\right) [\sum_{i=1}^n x_{vi} (1,8T_{bi} - 459,67)^3]^3 + 255,37 \quad (\text{II.13})$$

- Le MeABP

Le MeABP est la moyenne arithmétique du point d'ébullition moyen molaire (MABP) et du point d'ébullition moyen cubique (CABP).

$$MeABP = \frac{MABP + CABP}{2} \quad (\text{II.14})$$

où, T_{bi} est le point d'ébullition normal du composant i en Kelvin.

Pour les fractions pétrolières dont les fractions volumiques, molaires et massiques ne sont pas connues, le point d'ébullition moyen peut être calculé comme suit:

$$ABP = \frac{\text{point d'ébullition initial de la fraction} + \text{point d'ébullition final}}{2} \quad (\text{II.15})$$

Le point d'ébullition moyen est le paramètre le plus important dans la prédiction de diverses propriétés d'une fraction pétrolière telles que le poids moléculaire, la densité, les viscosités cinématiques, la densité API, le facteur de Watson, les propriétés critiques, etc.

II.3.1.2. Compléter la TBP

En général, les données de la courbe TBP sont rarement disponibles pour tout l'intervalle de pourcentage distillé. Dans de nombreux cas, les données sont obtenues jusqu'à 60 ou 70% de point distillé pour toute fraction pétrolière ou pétrole brut. Ceci est dû au fait que les fractions pétrolières ou le pétrole brut contiennent des hydrocarbures lourds. Plus les hydrocarbures lourds sont en fraction ou en pétrole brut, plus il est difficile d'obtenir des points d'ébullition précis pour cette fraction ou pour ce pétrole brut. Parfois, les données TBP ne sont disponibles que jusqu'à un point distillé de 50% et cela est dû à la présence d'hydrocarbures plus lourds dans l'échantillon. Mais la courbe allant jusqu'à 90 - 95% est d'une importance capitale pour les ingénieurs de process pour la caractérisation et la conception des colonnes de distillation. Par conséquent, les fractions ou les pétroles bruts dont les courbes se terminent à 50, 60 ou 70% de points, ces courbes doivent être étendues jusqu'au point 90 ou 95% en utilisant les données disponibles. Il existe un modèle appelé «modèle de distribution» qui est développé par Riazi, qui peut être utilisé pour compléter les courbes TBP jusqu'à 95%. Le modèle est défini par l'équation suivante [Riazi, 1989] :

$$\frac{T-T_0}{T_0} = \left[\frac{A}{B} \ln \left(\frac{1}{1-x} \right) \right]^{1/B} \quad (\text{II.16})$$

Où T est la température sur la courbe des points d'ébullition, x est la fraction volumique ou massique de l'échantillon distillé, A , B et T_0 sont les trois paramètres qui doivent être évalués en utilisant les données disponibles de points d'ébullition à travers une régression linéaire. En fait, T_0 est le point d'ébullition initial (T en $x = 0$) mais doit être estimé à partir des données réelles avec $x > 0$. En sélectionnant une valeur de T_0 , qui doit être inférieure à la première valeur de T dans l'ensemble de données [Riazi, 2005], le modèle peut être résolu pour prédire la courbe TBP complète en utilisant une régression linéaire ou Solveur (Outils de calcul dans Excel). La procédure de résolution est assez simple : A , B et T_0 sont les trois paramètres qui doivent être évalués en plaçant le modèle dans la forme de régression linéaire

$Y = C_1 + C_2 X$ où $Y = \ln ((T - T_0)/T_0)$ et $X = \ln \ln (1/(1 - x))$. Une fois le paramètre approprié atteint, les autres points d'ébullition sur la courbe TBP jusqu'au point désiré peuvent être estimés [Riazi, 1989].

II.3.2. Prédiction des propriétés des hydrocarbures

II.3.2.1. Prédiction de la masse volumique et de la densité

La masse volumique (ρ) et la densité (SG) des fractions pétrolières sont des propriétés qui peuvent être directement mesurées avec une grande précision. La densité à température et pression de référence de 20 °C et 1 atmosphérique, respectivement est l'un des principaux paramètres utilisés dans la caractérisation des fractions pétrolières. Si la gravité spécifique à 15,5 °C est disponible avec la règle empirique, $\rho_{20} = 0,995 \cdot SG$ est la forme la plus simple pour déterminer la masse volumique à la température de référence de 20 °C [Riazi, 2005].

Il existe une autre équation pour prédire la masse volumique ρ à 20 °C qui utilise la SG à 15,5 °C. L'équation est plus précise pour les fractions pétrolières ayant des intervalles de points d'ébullition étroits [Riazi, 2005] :

$$\rho_{20} = SG - 4,5 \times 10^{-3}(2,34 - 1,9SG) \quad (\text{II.17})$$

Si la masse volumique à 20 °C est déjà connue, alors l'équation précédente peut aussi être utilisée de façon inverse pour calculer la gravité spécifique à 15,5 °C. L'équation ci-dessus devient [Riazi, 2005] :

$$SG = 0,9915\rho_{20} + 0,01044 \quad (\text{II.18})$$

Riazi et Daubert (1987) ont construit une équation simple, «équation à deux paramètres» pour prédire les propriétés des fractions pétrolières non définies. L'équation est donnée comme suit :

$$\theta = a\theta_1^b\theta_2^c \quad (\text{II.19})$$

où θ est la propriété à prédire, θ_1 et θ_2 sont deux paramètres d'entrée quelconques qui devraient représenter l'énergie moléculaire et la taille de la molécule. Cette paire de paramètres d'entrée (θ_1, θ_2) peut être (T_b, SG) , (T_b, I) , (T_b, CH) , (M, SG) , (M, I) , (M, CH) , (μ, SG) , (μ, I) ou (μ, CH) où, T_b est le point d'ébullition normal, en Kelvin, I est l'indice de réfraction à 20°C, M est le poids moléculaire, CH est le rapport en poids du carbone sur l'hydrogène, SG est la densité à 15,5°C, et μ est la viscosité cinématique à 38 °C. Les constantes a , b et c sont basées sur les propriétés des hydrocarbures avec un nombre de carbones compris entre C_5 et C_{20} . Cette gamme est équivalente à la gamme de poids moléculaire de 70-300, et le point d'ébullition va de 300 à 616K (26 à 343,33°C). En utilisant cette équation pour prédire des propriétés telles que la densité à 20°C, le poids moléculaire, les propriétés critiques, l'indice de réfraction et la chaleur de

vaporisation peuvent être prédites avec succès [Riazi et Daubert, 1987]. Pour prédire la densité à 20°C, l'équation suivante est développée en mettant des valeurs appropriées de constantes dans l'équation à deux paramètres [Riazi et Daubert, 1987] :

$$\text{Pour } M \leq 300 \quad \rho_{20} = 0,9837T_b^{0,002}SG^{1,005} \quad (\text{II.20})$$

Riazi et Roomi (2001) ont étudié l'application de l'indice de réfraction I dans l'estimation des propriétés des fractions pétrolières, et ils ont développé une autre équation à deux paramètres pour prédire la masse volumique à 20°C. L'équation est valable pour les fractions pétrolières lourdes ayant un poids moléculaire $M \geq 300$. L'équation est donnée comme suit :

$$\text{Pour } M \leq 300 \quad \rho_{20} = 2,8309M^{0,04}N_{20}^{1,1354} \quad (\text{II.21})$$

Où M est le poids moléculaire, $N_{20} = (I^2 - 1/I^2 + 2)$ est le paramètre de l'indice de réfraction. N_{20} est le paramètre calculé à partir de l'indice de réfraction I, qui est mesuré à 20 °C.

II.3.2.2. Prédiction du poids moléculaire

Le poids moléculaire est l'une des plus importantes caractéristiques des fractions pétrolières dans l'industrie pétrolière. La détermination expérimentale des poids moléculaires des fractions pétrolières est difficile, mais la détermination ou la prédiction précise de la masse moléculaire est cruciale pour l'analyse des hydrocarbures. Les poids moléculaires aident non seulement à prédire d'autres propriétés physiques des fractions, mais jouent également un rôle important dans l'équilibre thermodynamique de phase, la cinétique de réaction et les calculs de densité de vapeur des hydrocarbures.

Il existe diverses corrélations mathématiques qui ont été développées pour prédire les poids moléculaires des hydrocarbures. La plupart de ces corrélations sont basées sur les propriétés de base telles que la température d'ébullition et la densité. Toutes ces corrélations sont applicables lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible pour les hydrocarbures ou les fractions pétrolières. Certaines des corrélations de prédiction sont discutées dans ce chapitre.

Riazi et Al-Sahhaf (1995) ont proposé une équation générale pour prédire les différentes propriétés des hydrocarbures en utilisant le poids moléculaire comme base de cette équation. L'équation proposée est comme suit :

$$\ln(\theta_{\infty} - \theta) = a - bM^c \quad (\text{II.22})$$

où M est le poids moléculaire de l'hydrocarbure, θ peut être n'importe quelle propriété à estimer. Les constantes a , b , c et θ_∞ pour les n-alcanes, les n-alkylcyclopentanes, les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes sont données dans la même proposition [Riazi et Al-Sahhaf, 1995]. Si θ est considérée comme une température d'ébullition pour un hydrocarbure et que la valeur T_b pour cet hydrocarbure est connue, l'équation (II.22), ci-dessus peut alors être utilisée dans le sens inverse pour calculer le poids moléculaire de cet hydrocarbure. Cette équation peut s'écrire sous la forme d'un point d'ébullition normal (T_b) comme suit [Riazi, 2005] :

$$M = \left\{ \frac{1}{b} [a - \ln(T_\infty - T_b)] \right\}^{1/c} \quad (\text{II.23})$$

Où M est le poids moléculaire de l'hydrocarbure à déterminer, T_b est le point d'ébullition normal connu pour cet hydrocarbure, en Kelvin. L'équation proposée ci-dessus n'est valable que pour les hydrocarbures purs de différents groupes. Comme discuté dans la section précédente II.3.2.1, l'équation (II.19) à deux paramètres développée par Riazi et Daubert peut être utilisée pour déterminer le poids moléculaire des hydrocarbures ou des fractions pétrolières non définies. L'équation à deux paramètres pour prédire le poids moléculaire est devenue [Riazi, 2005] :

$$M = 1,6607 \times 10^{-4} T_b^{2,1962} SG^{-1,0164} \quad (\text{II.24})$$

Comme mentionné précédemment, cette équation (équation à deux paramètres) donne des poids moléculaires précis jusqu'à 300 pour les hydrocarbures, au-delà de cette limite, elle ne permet pas de prédire les poids moléculaires appropriés. D'après Tsonopoulos et al. (1986), l'équation fonctionne correctement pour les fractions pétrolières. Par conséquent, ils ont recommandé l'équation pour la prédiction du poids moléculaire des fractions pétrolières.

Afin d'augmenter la gamme d'application de l'équation à deux paramètres, Riazi et Daubert (1987) ont modifié l'équation à deux paramètres et ses constantes. Ensuite, ils ont développé une nouvelle équation plus précise. L'équation modifiée est donnée comme :

$$\theta = a \times \exp[b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2] \theta_1^e \theta_2^f \quad (\text{II.25})$$

où a-f sont les constantes modifiées pour diverses valeurs du paramètre θ et paires de paramètres (θ_1 , θ_2) donnés dans la proposition d'équation (II.19). Une fois que les constantes pour les poids moléculaires sont placées dans l'équation modifiée, cette dernière est transformée en la forme suivante [Riazi, 2005] :

$$M = 42,965[\exp(2,097 \times 10^{-4}T_b - 7,78712SG + 2,08476 \times 10^{-3}T_bSG)]T_b^{1,26007}SG^{4,98308} \quad (\text{II.26})$$

L'équation (II.26) est valable pour les hydrocarbures dont la masse moléculaire va de 70 à 700 et un intervalle de températures d'ébullition de 300 à 850 K (32 à 566°C), ce qui équivaut à l'intervalle API de 14,4 à 93,1 [Daubert, 1997]. Cette équation a été incluse dans API-TDB Petroleum Refining [Daubert, 1997] comme l'une des méthodes de prédiction pour les poids moléculaires des fractions pétrolières. L'équation précédente donne des prédictions de poids moléculaire précises pour les hydrocarbures légers avec une erreur de 3,4%, tandis que l'erreur pour les hydrocarbures lourds est de 4,7% [Daubert, 1997].

En 1976, Kesler et Lee ont proposé une nouvelle corrélation (II.27) pour la prédiction du poids moléculaire sur la base de l'analyse de régression des données d'hydrocarbures dans la gamme moléculaire de 60 à 650. La corrélation proposée est écrite comme suit [Riazi, 2005] :

$$M = -12272,6 + 9486,4SG + (8,3741 - 5,9917SG)T_b + (1 - 0,77084SG - 0,02058SG^2) \times (0,7465 - 222,466/T_b)10^7/T_b + (1 - 0,80882SG + 0,02226SG^2) \times (0,3228 - 17,335/T_b)10^{12}/T_b^3 \quad (\text{II.27})$$

L'utilisation de l'équation (II.27) est recommandée jusqu'à un point d'ébullition d'environ 750K.

Le travail de Twu (1984) a proposé un ensemble de corrélations dépendantes pour prédire les poids moléculaires des fractions pétrolières non définies. Dans l'approche théorique, Twu a d'abord corrélé la température critique (T_c), le poids moléculaire (M) et la densité (SG) des n-alcanes utilisant la température d'ébullition (T_b) comme donnée. Ensuite, la différence entre la densité de la fraction non définie (SG) et la densité du n-alcane (SG°) a été utilisée conjointement avec le poids moléculaire du n-alcane (M°) afin de prédire le poids moléculaire de la fraction (M) [Riazi, 2005]. En d'autres termes, les poids moléculaires des fractions ont été prédits sur la base de leurs écarts par rapport aux poids moléculaires des n-alcanes [Schneider, 1998]. Les corrélations Twu sont données comme suit [Naji, 2010] :

$$\beta = \ln M^\circ \quad (\text{II.28})$$

$$k = \exp(5,12640 + 2,71579\beta - 0,286590\beta^2 - 39,8544/\beta - 0,122488/\beta^2) - 13,7512\beta + 19,6197\beta^2 \quad (\text{II.29})$$

$$T_c^\circ = k(0,533272 + 0,34383 \times 10^{-3}k + 2,52617 \times 10^{-7}k^2 - 1,658481 \times 10^{-10}k^3 + 4,60773 \times 10^{24}k^{-13})^{-1} \quad (\text{II.30})$$

$$\alpha = 1 - (k/T_c^\circ) \quad (\text{II.31})$$

$$SG^\circ = 0,843593 - 0,128624\alpha - 3,3615\alpha^3 - 13749,5\alpha^{12} \quad (\text{II.32})$$

$$\Delta SG_M = \exp[5(SG^\circ - SG)] - 1 \quad (\text{II.33})$$

$$x = |0,012342 - 0,244541/k^{0,5}| \quad (\text{II.34})$$

$$f_M = \Delta SG_M [x + (-0,0175691 + 0,143979/k^{0,5})\Delta SG_M] \quad (\text{II.35})$$

$$\ln(M) = (\ln M^\circ)[(1 + 2f_M)/(1 - 2f_M)]^2 \quad (\text{II.36})$$

Où, $k = T_b/1,8$ est utilisé pour convertir l'unité du vrai point d'ébullition (T_b) de Rankin en Kelvin.

T_b est le point d'ébullition de la fraction, et M est le poids moléculaire de la fraction à déterminer. M° est le poids moléculaire du n-alcane [Riazi, 2005].

Goossens (1996) a développé une méthode de prédiction simple pour les poids moléculaires des fractions pétrolières avec la gamme pratique complète de 75-1700. La corrélation a été développée sur les données recueillies à partir de l'étude de 40 hydrocarbures purs et de 23 fractions pétrolières différentes. L'équation est basée sur les deux paramètres, le point d'ébullition normal (T_b) et la masse volumique à 20°C (ρ_{20}) d'une fraction pétrolière. La corrélation est proposée comme suit :

$$M = 0,010770 T_b^{[1,52869+0,06486 \ln(T_b/(1078-T_b))]} / \rho_{20} \quad (\text{II.37})$$

L'équation précédente est applicable pour la gamme de carbone de C_5 - C_{120} , ce qui équivaut à la gamme de points d'ébullition de 300-1000 K et la gamme de densité de 0,63-1,08. Il y avait environ 63 points de données utilisés pour obtenir les constantes

dans l'équation ; l'équation prédit les poids moléculaires des fractions avec une erreur de 2% [Goossens, 1996].

Au cours de la période avant 1950, il n'y avait pas de méthodes de calcul disponibles. A cette époque, il y avait une tendance à développer des corrélations à l'aide de méthodes graphiques. La représentation graphique des équations n'est rien d'autre qu'un nomogramme ou un nomographe, où différents paramètres d'entrée sont graphiquement corrélés avec la propriété désirée. Il est généralement conçu lorsque plus de deux propriétés sont impliquées. Si deux valeurs de paramètres d'entrée quelconques sont disponibles, alors l'estimation de la propriété désirée peut être faite en traçant une ligne droite à travers ces points et en prolongeant la ligne jusqu'à ce qu'elle coupe la ligne de la propriété désirée. En 1957, Winn a développé un nomogramme pour différentes propriétés des fractions de pétrole [Winn, 1957].

Les propriétés incluses dans le nomogramme sont la densité API, la densité (SG), le rapport carbone-hydrogène (CH), le facteur de caractérisation de Watson (K_w), le point aniline, le poids moléculaire (M) et le point d'ébullition moyen (T_b). Le nomogramme développé par Winn est illustré dans la figure II.4. On peut observer que le nomogramme est conçu de telle sorte que les paramètres d'entrée les plus appropriés (T_b) et (SG) sont placés à l'opposé l'un de l'autre afin que la gamme d'applicabilité puisse être plus large. Dans l'industrie pétrolière, l'utilisation du nomogramme existe toujours. Elle peut être utilisée pour une prédiction instantanée des propriétés ou une analyse rapide des calculs effectués à partir de la corrélation théorique [Riazi, 2005].

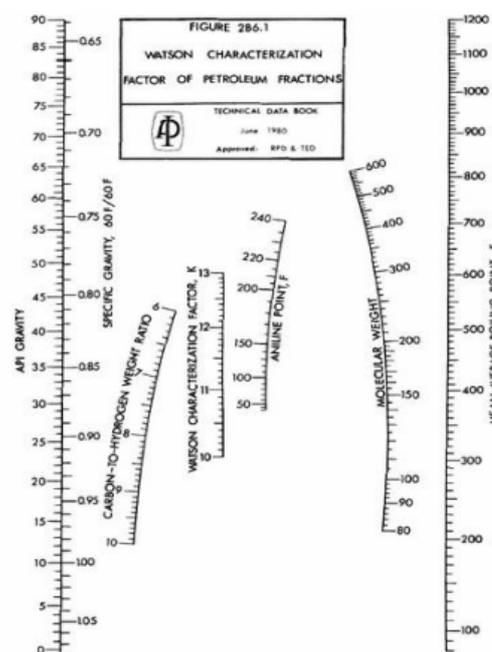


Figure II.4 : Nomogramme de Winn [Daubert, 1997].

II.3.2.3 Prédiction de la viscosité cinématique

La définition de la viscosité dynamique (μ) et de la viscosité cinématique (ν) est déjà mentionnée dans la section II.2. Comme mentionné précédemment, les deux propriétés sont des propriétés de transport des fractions pétrolières ; en particulier la viscosité cinématique (ν) joue un rôle très important dans la caractérisation des fractions pétrolières ainsi que dans l'industrie de traitement du pétrole. La viscosité cinématique est normalement mesurée à la température de référence de 38°C (100°F) et de 99°C (210°F) [Daubert, 1997]. Les viscosités à ces températures respectives ν_{38} et ν_{99} sont généralement considérées comme des paramètres de caractérisation de base.

La prédiction des viscosités cinématiques des fractions est plus compliquée par rapport aux autres prédictions de propriétés physiques. Spécifiquement, pour les fractions pétrolières lourdes, les prédictions précises sont rarement observées. Cependant, il existe des méthodes de prédiction développées pour prédire les viscosités cinématiques lorsque les données expérimentales ne sont pas disponibles. La plupart des méthodes de prédiction sont basées sur les paramètres de T_b , SG , la gravité API et le facteur Watson (K_w).

L'API-TDB [Daubert, 1997] comprenait une méthode pour la prédiction des viscosités cinématiques des fractions pétrolières non définies ; la méthode est développée par Fitzgerald. Le but de cette méthode est de prédire les viscosités de la fraction pétrolière à n'importe quelle température à basse pression. Cependant, la méthode peut être utilisée pour prédire les viscosités à une pression proche de la pression atmosphérique. La méthode a plusieurs équations qui sont données ci-après : à 38°C (100 °F),

$$\nu_{38} = \nu_{\text{ref}} + \nu_{\text{cor}} \quad (\text{II.38})$$

$$\log \nu_{\text{ref}} = -1,35579 + 8,11059 \times 10^{-4} T_b + 8,38505 \times 10^{-7} T_b^2 \quad (\text{II.39})$$

$$\log \nu_{\text{cor}} = A_1 + A_2 K \quad (\text{II.40})$$

Où,

$$A_1 = c_1 + c_2 T_b + c_3 T_b^2 + c_4 T_b^3 \quad (\text{II.41})$$

$$A_2 = d_1 + d_2 T_b + d_3 T_b^2 + d_4 T_b^3 \quad (\text{II.42})$$

$$c_1 = 3,4910 \times 10^1$$

$$d_1 = -2,92649$$

$$c_2 = -8,84387 \times 10^{-2}$$

$$d_2 = 6,98405 \times 10^{-3}$$

$$c_3 = 6,73513 \times 10^{-5}$$

$$d_3 = -5,09947 \times 10^{-6}$$

$$c_4 = -1,01394 \times 10^{-8}$$

$$d_4 = 7,49378 \times 10^{-10}$$

T_b est le point d'ébullition moyen, en degré Rankin, ν_{38} est la viscosité cinématique à 38°C, en cSt, et SG est la densité à 60 F / 60 F.

Au moment du test, 7000 points de données ont été pris en compte et les résultats ont été obtenus avec une erreur globale de 14%. En fait, l'erreur était un peu faible pour les hydrocarbures légers puis les hydrocarbures lourds ; pour les API supérieures à 30, l'erreur observée était de 8%. La méthode est applicable pour un intervalle de température d'ébullition de 339-922 K [Daubert, 1997].

Abbott et al. (1971) ont développé une corrélation afin de déterminer les viscosités cinématiques des fractions pétrolières. La méthode utilise le facteur de caractérisation de Watson (K_w) et la gravité API comme paramètres d'entrée. En outre, ils ont présenté cette méthode sous la forme d'un nomogramme. L'équation proposée s'écrit comme suit [Riazi, 2005] :

$$\begin{aligned} \log \nu_{38} &= 4,39371 - 1,94733K_w + 0,12769K_w^2 + 3,2629 \times 10^{-4}API^2 - 1,18246 \times 10^{-2}K_wAPI \\ &+ \frac{0,171617K_w^2 + 10,9943(API) + 9,50663 \times 10^{-2}(API^2) - 0,860218K_w(API)}{(API) + 50,3642 - 4,78231K_w} \end{aligned} \quad (II.43)$$

Les viscosités cinématiques de l'équation (II.43) sont en unités de cSt (mm^2/s). La méthode Abbott n'est pas applicable aux huiles lourdes. Il convient à la gamme de facteurs de Watson de 10-12,5 et à la gamme de gravité API de 0-80. La méthode donne des viscosités cinématiques avec une erreur de l'ordre de 15 à 20% [Riazi, 2005].

En 1985, Twu a développé un nouveau modèle pour la prédiction des viscosités cinématiques des fractions pétrolières. Dans le développement de cette méthode, Twu a utilisé une approche similaire qu'il a déjà employée dans la prédiction des poids moléculaires des fractions pétrolières (1984). Le principe est de prédire les viscosités cinématiques sur la base de leurs écarts par rapport aux viscosités cinématiques des n-alcane. Dans cette méthode, les corrélations sont développées en utilisant une théorie

de perturbation. Les équations proposées dans cette méthode sont écrites comme suit [Twu, 1985] :

$$T_c^\circ = T_b(0,533272 + 0,191017 \times 10^{-3}T_b + 0,779681 \times 10^{-7}T_b^2 - 0,284376 \times 10^{-10}T_b^3 + 0,959468 \times 10^{28}/10_b^{13})^{-1} \quad (\text{II.44})$$

$$\alpha = 1 - T_b/T_c^\circ \quad (\text{II.45})$$

$$\ln(v_2 + 1.5) = 4,73227 - 27,0975\alpha + 49,4491\alpha^2 - 50,4706\alpha^4 \quad (\text{II.46})$$

$$\ln(v_1^\circ) = 0,801621 + 1,37179\ln(v_2^\circ) \quad (\text{II.47})$$

$$SG^\circ = 0,843593 - 0,128624\alpha - 3,36157\alpha^3 - 13749,5\alpha^{12} \quad (\text{II.48})$$

$$\Delta SG = SG - SG^\circ \quad (\text{II.49})$$

$$x = |1,99873 - 56,7394/T_b^{1/2}| \quad (\text{II.50})$$

$$f_1 = 1,33932 \times \Delta SG - 21,1141\Delta SG^2/T_b^{1/2} \quad (\text{II.51})$$

$$\ln(v_1 + 450/T_b) = \ln(v_1^\circ + 450/T_b) \left(\frac{1+2f_1}{1-2f_2} \right)^2 \quad (\text{II.52})$$

Les points d'ébullition (T_b) dans les équations ci-dessus sont en unités de degré Rankin et les viscosités prédites à partir de cette méthode sont en cSt (mm^2/s). Pour le développement de cette équation, il a utilisé une base de données de 563 points d'hydrocarbures purs et de fractions pétrolières, et les résultats ont été obtenus avec une erreur moyenne de 8,53%. La méthode couvre un intervalle de température d'ébullition de 580 à 1778°R (322 à 988 K) [Twu, 1985].

Moharam et al (1995) ont proposé une nouvelle corrélation pour prédire les viscosités cinématiques des fractions pétrolières. Il a corrélé la propriété désirée qui est la viscosité cinématique avec la température d'ébullition (T_b), la température absolue (T) et la densité (SG). La méthode est applicable pour les fractions ayant un intervalle de points d'ébullition moyens de 353 à 823,15 K et des températures de mesure de 313 à 473K. La méthode est assez précise pour prédire les viscosités, ce qui donne les résultats avec une erreur de 6,5%. L'équation proposée est donnée comme suit [Moharam et al, 1995] :

$$\ln v = A \exp \left[\left(\frac{T_b}{T} \right) SG^B \right] + C \quad (\text{II.53})$$

Où,

$$A = 1,0185$$

$$B = \frac{T_b}{305,078} - 0,55526$$

$$C = -3,2421$$

T_b est le point d'ébullition moyen de la fraction en Kelvin, T est la température de référence à la viscosité cinématique en Kelvin, SG est la densité, ν est la viscosité cinématique, en cSt (mm^2/s).

II.3.2.4 Prédiction des propriétés critiques

La définition des propriétés critiques est déjà mentionnée dans la sous section II.2.4. Comme mentionné précédemment, les propriétés critiques jouent un rôle très important dans la caractérisation des fractions pétrolières ainsi que dans l'industrie pétrolière. Il existe diverses corrélations qui ont été développées pour prédire les propriétés critiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières, la plupart de ces corrélations donne ces propriétés avec une mauvaise précision. La prédiction de ces propriétés des fractions est compliquée par rapport aux autres prédictions de propriétés physiques. Spécifiquement, pour les fractions pétrolières, les prédictions précises sont rarement observées. Cependant, il existe des méthodes de prédiction développées pour prédire les propriétés critiques. La plupart des méthodes de prédiction sont basées sur les paramètres de T_b , SG , la gravité API et le facteur Watson (K_w) et l'indice de réfraction.

a) Température critique

Nous citons quelques corrélations d'estimation de la température critique :

❖ Cas des corps purs

En 1987, Joback et Reid ont développé un nouveau modèle pour la prédiction de température critique basée sur la méthode des contributions des groupes

$$T_c(K) = T_b [0,584 + 0,965 \{ \sum_k N_k(tck) \} - \{ \sum_k N_k(tck) \}^2]^{-1} \quad (\text{II.54})$$

$\sum_k N_k(tck)$: La somme des contributions de groupements ;

❖ Cas des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières :

En 1936 Kay a proposé une règle générale, qu'on peut appliqué pour toutes les propriétés des mélanges.

Les propriétés pseudo-critiques des mélanges sont obtenues comme suit :

$$T_{pc} = \sum X_i \times T_{ci} \quad (\text{II.55})$$

Riazi et Daubert (1980). Ces auteurs proposent une équation pour estimer la température pseudo-critique des fractions pétrolières en fonction de la température moyenne d'ébullition et de la specific gravity .

$$T_{pc} = 24,2787 \times T_{mav}^{0,58848} \times SG^{0,3596} \quad (\text{II.56})$$

Avec T_{mav} est la température « mean average » ou température moyenne d'ébullition exprimée en °R (degré Rankine) :

$$T(^{\circ}R) = (T(^{\circ}C) + 273,15) \times 1,8$$

En 1976, Kesler et Lee ont proposé une nouvelle corrélation (II.57) pour la prédiction de température critique sur la base de l'analyse de régression des données d'hydrocarbures dans la gamme moléculaire de 60 à 650. La corrélation proposée est écrite comme suit. T_b en °R

$$T_c = 189,8 + 450,6 \times SpGr + (0,4244 + 0,1174 \times SpGr) \times T_b + (0,1441 - 1,0069 \times SpGr) \times 10^5 / T_b \quad (\text{II.57})$$

Twu (1984) a utilisé les propriétés critiques calculées à partir des données de pression de vapeur des hydrocarbures purs pour obtenir des corrélations pour les fractions pétrolières. Compte tenu de la gravité spécifique (SG) et du point d'ébullition (T_b) en °R

La température critique est estimés comme suit:

$$T_c = T_c^0 [(1 + 2f_T) / (1 - 2f_T)]^2 \quad (\text{II.58})$$

Où

$$T_c^0 = k / \left(\frac{0,533272 + 0,34383 \times 10^{-3}k + 2,52617 \times 10^{-7}k^2}{-1,658481 \times 10^{-10}k^3 + 4,60773 \times 10^{24}k^{-13}} \right) \quad (\text{II.59})$$

$$f_T = \Delta SG_T [-0,27016/k^{0,5} + (0,0398285 - 0,706691/k^{0,5})\Delta SG_T] \quad (\text{II.60})$$

$$\Delta SG_T = \exp[5(SG^0 - SG)] - 1 \quad (\text{II.61})$$

$$SG^0 = 0,843593 - 0,128624\alpha - 3,36159\alpha^3 - 13749,5\alpha^{12} \quad (\text{II.62})$$

$$k = T_b / 1,8 \quad (\text{II.63})$$

$$\alpha = 1 - (k/T_c^0) \quad (\text{II.64})$$

Cavett (1962) a développé un ensemble d'équations pour évaluer les propriétés des fractions pétrolières non définies. En fonction de la densité « gravité spécifique » (SG) et du point d'ébullition (T_b) de la fraction pétrolière, la température critique est estimée comme suit :

$$T_c = 1.8[426,7062278 + 0,95187183F - 6,01889 \times 10^{-4}F^2 - 4,95624 \times 10^{-3}(API)F + 2,160588 \times 10^{-7}F^3 + 2,949718 \times (API)F^2 + 1,817311 \times 10^{-8}(API^2)F^2] \quad (II.65)$$

Où

$$F = T_b - 459,67 \quad (II.66)$$

b) Pression critique

Pour l'estimation de la pression critique des hydrocarbures et des fractions pétrolières, de nombreuses corrélations ont été établies par différents chercheurs :

❖ Cas des corps purs :

Corrélation de Riazi et Daubert (1987)

$$P_c = 5,053027 \times 10^7 \times T_b - 2,3125 \times SG^{2,3201} \quad (II.67)$$

❖ Cas des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières

Corrélation de Kesler et Lee (1976). Proposent la corrélation suivante pour l'estimation de la pression critique :

$$\begin{aligned} \ln(P_c) = & 5,689 - 0,0566/SG - (0,43639 + 4,1216/SpGr + 0,21343/SG^2) \times 10^{-3} \times \\ & T_b + (0,47579 + 1,182/SG + 0,15302/SG^2) \times 10^{-6} \times T_b^3 - (2,4505 + \\ & 9,9099/SG^2) \times 10^{-10} \times T_b^2 \end{aligned} \quad (II.68)$$

Règle de Kay (1936)

$$P_{pc} = \sum X_i \times P_{ci} \quad (II.69)$$

Corrélation de Twu (1984)

$$P_c = P_c^0 (T_c/T_c^0) (V_c^0/V_c) [(1 + 2f_p)/(1 - 2f_p)]^2 \quad (II.70)$$

Où :

$$P_c^0 = (1,00661 + 0,31412\alpha^{0,5} + 9,1606\alpha + 9,5041\alpha^2 + 27,35886\alpha^4)^2 \quad (II.71)$$

$$f_p = \Delta SG_p \left[\frac{(2,53262 - 34,4321/k^{0,5} - 2,30193k/1000)}{+(-11,4277 + 187,934/k^{0,5} + 4,11963k/1000)\Delta SG_p} \right] \quad (\text{II.72})$$

$$\Delta SG_p = \exp[0,5(SG^0 - SG)] - 1 \quad (\text{II.73})$$

$$k = T_b/1,8 \quad (\text{II.63})$$

Corrélation de Cavett (1962)

$$P_c = 14,5038 \times 10^4 [1,6675956 + 9,412011 \times 10^{-4}F - 3,047475 \times 10^{-6}F^2 - 2,087611 \times 10^{-5}(API)F + 1,5184103 \times 10^{-9}F^2 + 1,1047899 \times 10^{-8}(API)F^2 - 4,8271599 \times 10^{-8}(API^2)F + 1,3949619 \times 10^{-10}(API^2)F^2] \quad (\text{II.74})$$

Où

$$F = T_b - 459,67 \quad (\text{II.75})$$

c) Volume critique

Plusieurs auteurs ont proposé des corrélations empiriques pour l'estimation du volume critique des hydrocarbures et des fractions pétrolières, les plus utilisées sont citées ci-après :

En 1955 Lydersen a proposé une relation basée sur les contributions de groupes :

$$V_c = 40 + \sum \partial V_i \quad (\text{II.76})$$

Cette méthode estime le volume critique avec un pourcentage de déviation moyenne de l'ordre de 8 à 10 % [Chiteur, 1999].

Corrélation de Riazi et Daubert (1987)

$$V_c = 9,689574 \times 10^{-4} k^{0,7506} SG^{-1,2028} \exp(-2,64222 \times 10^{-3}k - 0,26404SG + 1,971 \times 10^{-3}kSG) \quad (\text{II.77})$$

Corrélation de Kesler et Lee (1976)

$$V_c = \frac{RT_c Z_c}{MWP_c} \quad (\text{II.78})$$

Où T_b et T_c en °R, P_c en psia, et V_c en ft³/lb

Corrélation de Cavett (1962)

$$V_c = \frac{10,732T_c}{MWP_c[3,72+0,26(5,811+4,191\omega-7)]} \quad (\text{II.79})$$

II.3.2.4 Prédiction d'enthalpie de vaporisation

L'application de l'équation de Clapeyron permet de déduire ΔH_v d'une façon constante.

De plus, en supposant que l'enthalpie de vaporisation reste invariable dans un intervalle réduit de températures, loin du point critique, il est possible d'intégrer l'équation de Clapeyron comme suit :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{II.80})$$

Malgré l'incertitude des hypothèses, cette équation est tout de même assez utilisée.

De nombreuses techniques de calcul ont été développées pour estimer l'enthalpie de vaporisation des corps purs :

- ❖ A partir de la différenciation des données de tensions de vapeur. Il suffit de remplacer dans l'équation de Clapeyron l'expression de celle-ci en fonction de la température par des expressions de type équations d'Antoine (1888), Wagner (1973), ou Lee et Kesler, (1975).
- ❖ A partir des corrélations des états correspondants telles que celles proposées par Pitzer et al. (1955) ou encore Watson, (1943). Ces méthodes nécessitent la connaissance des paramètres critiques.
- ❖ Il est également possible de déduire l'enthalpie de vaporisation à partir des corrélations donnant l'entropie de vaporisation ou à partir de la règle de Trouton (1884). Des méthodes de contribution de groupes ont été développées pour estimer cette propriété. Il s'agit des corrélations établies par :
 - Constantinou et Gani (1994) pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation standard à 298 K.
 - Svoboda et Dockalova (1990) ont proposé une équation de contribution de groupes qui permet d'estimer la chaleur de vaporisation en fonction de la température réduite. Une extension de cette méthode à d'autres types de composés a été effectuée par Basarova et Svoboda (1990) qui proposent d'utiliser l'expression suivante dans laquelle les termes A et a sont exprimés en terme de contribution de groupes :

$$\Delta H^{vap} = A(1 - T_r)^a \exp(-aT_r) \quad (\text{II.81})$$

Li et al.(1997) ont proposé une méthode d'estimation de l'enthalpie de vaporisation à différentes températures en combinant les principes des états correspondants et de contribution de groupes. Dans cette méthode, deux équations sont établies. La première est similaire à l'équation de Watson (1943) dans laquelle le terme relatif à la température critique est exprimé sous forme d'une équation de contribution de groupes. Cette équation nécessite la connaissance de l'enthalpie de vaporisation au point d'ébullition. La deuxième équation est obtenue en remplaçant l'enthalpie de vaporisation normale dans la première équation par une relation similaire à celle de l'équation (II.82) de Riedel (1954) donnant l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition normale. Les paramètres critiques qui sont utilisés dans cette dernière équation sont quant à eux évalués en termes de contribution de groupes.

$$\Delta H^{vap} = 1.093RT_b \left(\frac{\ln P_c - 1.013}{0.93 - T_b/T_c} \right) \quad (\text{II.82})$$

Ma et Zhao (1993) ont proposé une équation de contribution de groupes la suivante :

$$\Delta S_{vb} = \frac{\Delta H^v}{T_b} = A + \sum n_i \Delta_i \quad (\text{II.83})$$

Avec $A=86,9178$, n_i c'est le nombre de groupements i et Δ_i c'est la contribution de groupements i .

En plus de l'équation de Riedel,(1954) d'autres corrélations ont été proposées dans la littérature pour estimer l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition normale.

Parmi elles, nous citons :

- L'équation de Chen (1965).

$$\Delta H^{vap} = RT_b \times \left(\frac{3,978(T_b/T_c) - 3,958 + 1,55 \ln(P_c/P_a)}{1,07 - (T_b/T_c)} \right) \quad (\text{II.84})$$

- L'équations Vetere (1995).

$$\Delta H_{vb} = 4.1868T_b \left(8.27 + 4.20 \log_{10} T_b + \frac{0.0068T_b}{M} + \frac{0.0009T_b^2}{M} \right) \quad (\text{II.85})$$

- L'équation de Liu (2001).

En 2001 Liu a proposé une nouvelle méthode pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation des liquides purs.

$$\Delta H = RT_b \left(\frac{T_b}{220} \right)^{0.0627} \times \left(\frac{(1 - T_b/T_c)^{0.38} \ln(P_c/P_a)}{1 - T_b/T_c + 0.38(T_b/T_c) \ln(T_b/T_c)} \right) \quad (\text{II.86})$$

- L'équation de Meyra et al. (2004) ont suggéré l'expression suivante pour calculer ΔH^{vap} :

$$\Delta H^{vap} = \Delta H_T^{vap} \left[\frac{T_c - T}{T_c - T_t} \right]^{Z_c^2 [(T_c - T)/(T_c - T_t)] + Z_c} \quad (\text{II.87})$$

Avec T_t est la température au point triple et Z_c c'est le rapport critique universel. Dans les travaux de Meyra et al, (2004) la théorie de Guggenheim (1945) a été utilisée pour la détermination de Z_c , qui était d'environ 0,292.

Malagoni et al (2005) ont recommandé de déterminer Z_c par trois théories différentes (Z_{c1} : théorie de Guggenheim, (1945) Z_{c2} : théorie des états correspondants et Z_{c3} : valeur semi-empirique) et de les remplacer dans l'équation de Meyra et al (2004) pour vérifier si cela aurait un effet sur les résultats en utilisant comme référence la température d'ébullition normale.

Corrélation de Riazi et Daubert (1987).

Riazi et Daubert ont proposé la corrélation suivante :

$$\Delta H_{vb} = a\theta_1^b \theta_2^c$$

a, b, c : des constantes donnés dans ce tableau :

Tableau II.1 : Valeurs des constantes de corrélation de Riazi et Daubert

θ_1	θ_2	a	b	c
T_b (k)	SG	37.32315	1.14086	9.77089×10^{-3}
T_b (k)	I	39.7655	1.13529	0.024139
M	I	5238.3846	0.5379	0.48021

Parhizgar et al (2013), ont proposé une méthode d'estimation de l'enthalpie de vaporisation à deux paramètres, température d'ébullition et la spécifique gravité

$$\Delta H^{vap} = A_1 + A_2 \quad (\text{II.88})$$

$$A_1 = 15,1845 - 0,922 \ln \left| \ln \left| \frac{-61,311 + SG^{-0,03768419T_b+1}}{SG} \right| \right| \quad (\text{II.89})$$

$$A_2 = 0,000203975 T_b^{\left(\frac{-21,212111}{-10,969+41,0027905SG^{56,27}} \right)} - 0,33135 \ln |75,2754 - SG^{-0,039595T_b}| \quad (\text{II.90})$$

II.4. Revue des méthodes expérimentales

II.4.1. Points d'ébullition et courbes de distillation

Pour tout composant pur, une seule température représente généralement le point d'ébullition du composant. Cependant, pour un mélange de différents composants tels que le pétrole brut ou les fractions pétrolières, le point d'ébullition diffère pour les composants plus volatils et les composants moins volatils. Par conséquent, les points d'ébullition d'un pétrole brut de composition inconnue peuvent être représentés par une courbe de différentes températures d'ébullition en fonction du pourcentage en volume de pétrole brut distillé [Riazi, 2005]. Une courbe TBP typique est représentée dans la figure II.5

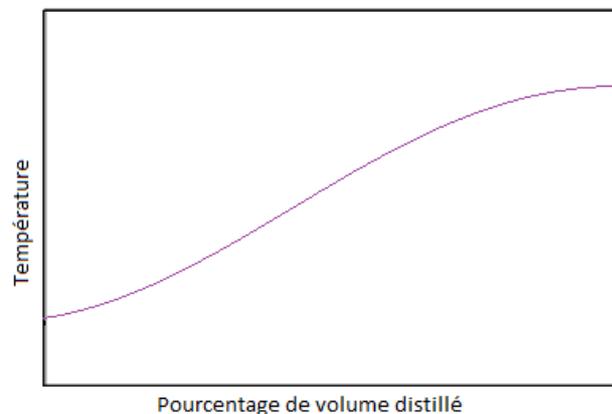


Figure II.5 : Courbe typique d'ébullition pour une fraction de pétrole.

La courbe typique des points d'ébullition TBP est la présentation des caractéristiques de volatilité des fractions pétrolières ou des pétroles bruts [Daubert, 1997]. Le point d'ébullition de l'hydrocarbure le plus léger est appelé point d'ébullition initial (IBP). L'ébullition de l'hydrocarbure le plus lourd est appelée point d'ébullition finale (FBP). L'intervalle de température entre le point d'ébullition initial et le point d'ébullition final est appelé intervalle du point d'ébullition. Pour une fraction pétrolière ou un pétrole brut, les points IBP et FBP ne sont pas aussi fiables que les points médians de l'intervalle d'ébullition. En réalité, il est très difficile de prédire le point d'ébullition final pour les hydrocarbures lourds. Cependant, le FBP est estimé pour le pétrole brut, l'hydrocarbure le plus lourd ne pouvant pas se vaporiser à cette température. Si les points d'ébullition sont estimés à 70% du total de volume de pétrole brut, les 30% restants du brut sont considérés comme un résidu [Riazi, 2005].

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les points d'ébullition et développer la véritable courbe des points d'ébullition des fractions pétrolières décrites ci-après.

II.4.1.1. Méthodes d'essai en laboratoire

A. ASTM D86

ASTM D86 est une opération de distillation par portions pour déterminer et rapporter les points d'ébullition des pétroles bruts et des coupes pétrolières. C'est une méthode simple et pratique principalement appliquée à la distillation d'essence, de kérosène, de carburéacteur, de naphta, de gazole, et de produits pétroliers similaires [Daubert, 1997]. La distillation est conduite à pression atmosphérique, ce qui nécessite une très petite quantité d'échantillon pour l'expérience. Le fonctionnement ASTM D86 est similaire à une simple opération de distillation ; le système se compose d'un appareil tel qu'un ballon avec un condenseur à tube de verre attaché, un capteur de température sur le dessus du ballon et une source de chauffage. Le système ne consiste pas une colonne à garnissage ou à plateaux (d'au moins 15 plateaux théoriques) et l'arrangement à reflux fait que l'opération n'atteint pas un degré de séparation élevé ; par conséquent, les points d'ébullition de cette méthode standard ne sont pas de vrais points d'ébullition des fractions pétrolières. Les points d'ébullition d'ASTM D86 doivent être convertis en points d'ébullition réels.

B. ASTM D1160

ASTM D1160 n'est rien d'autre que la distillation sous vide fréquemment utilisée pour la détermination des points d'ébullition des hydrocarbures lourds tels que les résidus atmosphériques après la méthode ASTM D86. Comme mentionné précédemment, ASTM D86 est une distillation atmosphérique. Tous les hydrocarbures lourds ne peuvent pas être vaporisés dans la distillation atmosphérique. En fait, au-dessus de 300°C dans la distillation atmosphérique, les hydrocarbures lourds subissent généralement un processus de craquage dans lequel ils commencent à se décomposer en molécules plus légères. Par conséquent, il est nécessaire d'exécuter une distillation à pression réduite.

Afin d'éviter le processus de craquage, ASTM D1160 est la méthode d'essai dans laquelle la distillation est effectuée à pression réduite sans craquage significatif. Le procédé est habituellement conduit à des pressions réduites comprises entre 1 mm d'Hg et 5 mm d'Hg et une température maximale de 400°C. Le système de la norme ASTM D1160 est conçu pour obtenir un plateau théorique, par conséquent, les courbes du point d'ébullition de la norme ASTM D1160 sont plus proches des vraies courbes d'ébullition [ASTM D1160, 1989].

C. ASTM D2892

ASTM D2892 illustre la procédure pour effectuer une distillation de pétroles bruts ou d'hydrocarbures à une température maximale de 400°C. Le procédé comprend une distillation atmosphérique ainsi qu'une distillation sous pression réduite. Le système ASTM D2892 contient une colonne de 14 à 18 plateaux théoriques et fonctionne avec un taux de reflux de 1/5 qui donne un degré élevé de fractionnement. Par conséquent, les courbes de distillation obtenues à partir du système se présentent sous la forme d'un point d'ébullition vrai (TBP) et peuvent être exprimées en masse ou en volume. ASTM D2892 est la norme de laboratoire qui joue un rôle crucial dans l'estimation de la valeur du pétrole brut, la détermination des rendements des fractions de différents points d'ébullition, et les études technico-économiques pour fixer les valeurs commerciales des produits pétroliers. En raison du degré élevé de séparation, les produits obtenus à partir de cette technique de laboratoire peuvent être utilisés pour les études analytiques, l'ingénierie et l'évaluation de la qualité des produits [ASTM D2892, 1989].

D. ASTM D2887 / Distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse

ASTM D2887 est une méthode d'essai pour conduire des expériences de chromatographie en phase gazeuse pour déterminer les courbes de distillation des pétroles bruts ou des fractions pétrolières. La détermination des courbes de distillation ou d'ébullition des fractions pétrolières par chromatographie en phase gazeuse est appelée distillation simulée (SD). La méthode d'essai est capable de déterminer le point d'ébullition jusqu'à 538°C mais elle est limitée au point d'ébullition initial supérieur à 55°C. La distillation simulée est simple, cohérente et reproductible, ce qui donne les courbes de distillation sans aucune incertitude [ASTM D2887, 1989]. La chromatographie en phase gazeuse (CG) est la technique basée sur la volatilité des composants dans une fraction pétrolière. Dans l'analyse de CG, les composants sont séparés en fonction de leur attraction relative vers une phase stationnaire ou mobile. L'échantillon injecté dans une colonne CG (phase stationnaire) est d'abord converti en vapeurs qui sont ensuite transportées par un gaz porteur de haute pureté appelé effluent (phase mobile) [Riazi, 2005]. Lorsque les effluents progressent à travers la colonne, le mouvement est gêné par un matériau spécial dans la colonne où a lieu l'adsorption des composants. Le processus d'adsorption conduit à la séparation des différents composants les uns des autres. Le taux de progression des effluents dépend du taux d'adsorption des composants, et le taux d'adsorption dépend du type de molécules et du type de matériau adsorbant. Par conséquent, chaque type de composant possède un taux

de progression différent qui tourne dans le temps de rétention (temps pris par un composant pour traverser la colonne CG) et différent pour différents types de composants. Lorsque les composants sont déchargés de la colonne, un détecteur enregistre le type de molécule et le temps de rétention relatif [ACRF, 2017]. L'enregistrement obtenu à partir de l'analyse chromatographique est appelé chromatographe [Riazi, 2005]. Un chromatographe typique est montré ci-dessous dans la figure II.6

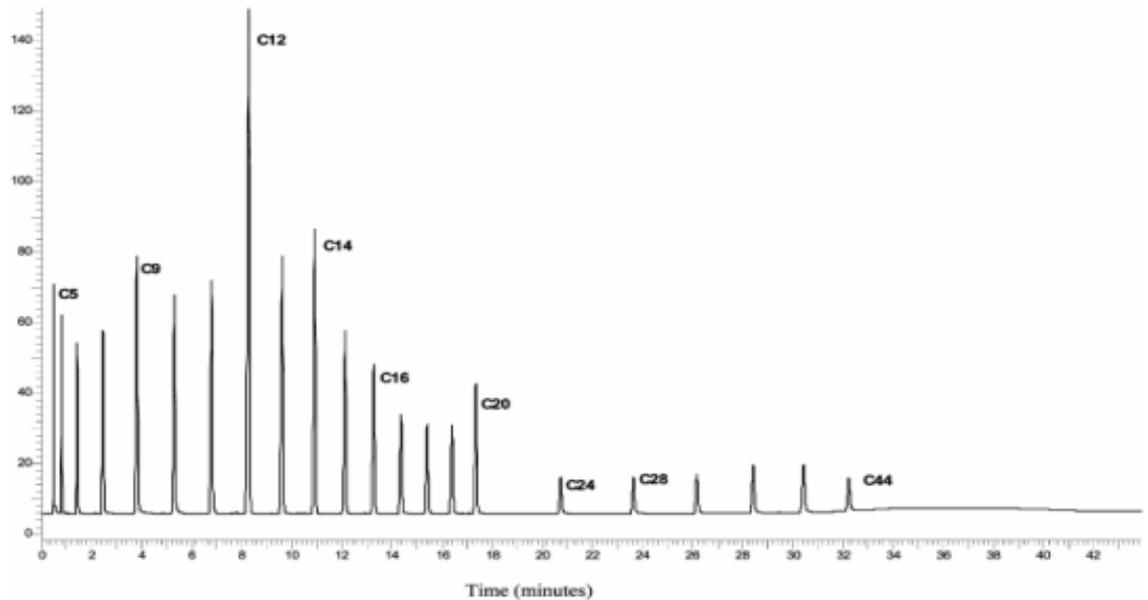


Figure II.6 : Chromatographe d'étalonnage de normale paraffine [Workman, 2008]

II.4.1.2. Méthode du TBP

Les courbes d'ébullition de toutes les méthodes d'essai ASTM à l'exception de la norme ASTM D2892 ne sont pas de vraies courbes d'ébullition pour le pétrole brut ou les fractions pétrolières. Les distillations de TBP nécessitent des colonnes avec 15-100 plateaux théoriques et des taux de reflux élevés (5: 1 ou plus) pour obtenir une bonne séparation des composants. Les distillations de TBP sont difficiles, longues et coûteuses par rapport aux méthodes d'essai en laboratoire [Daubert, 1997]. ASTM D2892 est la méthode d'essai de laboratoire qui donne un degré élevé de fractionnement parce que le système est à 15 plateaux théoriques et fonctionne au taux de reflux de 5: 1. Cette méthode offre un compromis entre l'efficacité et le temps, [ASTM D2892, 2007].

II.4.1.3. EFV (Equilibrium Flash Vaporization)

Une EFV est une méthode dans laquelle une vaporisation d'hydrocarbures se produit à pression constante pour déterminer la relation entre les températures et le pourcentage en volume de matière vaporisée.

La courbe obtenue à partir de cette expérience est appelée courbe de vaporisation instantanée d'équilibre (EFV). Nombre d'expériences sont nécessaires pour définir la forme entière de la courbe EFV. Selon API-TDB, au moins cinq expériences sont nécessaires. La procédure de conduite de l'expérience EFV semble difficile par rapport à d'autres méthodes de distillation qui rendent cette expérience rarement utilisée pour déterminer la courbe de distillation [Daubert, 1997]. Mais la courbe EFV joue un rôle important dans la conception des équipements de transfert de masse tels que les colonnes de distillation, les vaporisateurs et les condenseurs [Othmer et al, 1951]. Les courbes typiques de distillation d'EFV avec les courbes ASTM D86 et TBP sont montrées dans la figure II.7

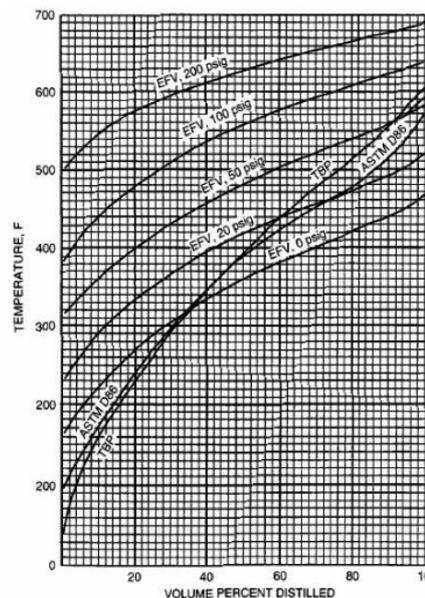


Figure II.7 : ASTM, TBP, courbes EFV pour naphta-kérosène [Daubert, 1997]

II.4.2. Masse volumique, Gravité Spécifique et Gravité API

La densité, la gravité spécifique et la densité API sont des propriétés physiques cruciales dans la caractérisation de toute fraction pétrolière. Ces trois propriétés sont mesurables et étroitement liées les unes aux autres. Il n'est pas nécessaire de mesurer toutes ces propriétés séparément ; seule une masse volumique ou une densité spécifique est nécessaire pour mesurer. Si une densité spécifique est connue pour une fraction pétrolière particulière, il est alors possible de calculer la masse volumique ainsi que la

densité API pour cette fraction. Dans l'industrie pétrolière, la gravité spécifique et la densité API sont mesurées à une température de référence de 15,56 °C (60 °F) et une masse volumique habituellement rapportée à 20 °C. Certaines méthodes d'essai et techniques sont disponibles pour la mesure de la M_v , de la gravité spécifique et de la densité API, qui sont décrites ci-dessous.

II.4.2.1. Méthodes d'essai en laboratoire

A. ASTM D1298

La méthode d'essai ASTM D1298 décrit la procédure de mesure de la masse volumique, de la gravité spécifique et de la densité API des pétroles bruts, des coupes pétrolières, des mélanges liquides pétroliers et non pétroliers ou des liquides présentant une pression de vapeur de 1,79 bar (179 kPa). Cette méthode d'essai utilise un hydromètre en verre pour mesurer ces propriétés. Dans la norme ASTM D1298, la M_v , la SG et la densité API sont mesurées à une température de 15 °C (60 °F). La densité est notée en kilogramme par litre cube à 15 °C, et avec la température de référence, par exemple, la densité (60/60 °F). Il n'est pas nécessaire d'indiquer la gravité API avec la température de référence car la température de référence est déjà incluse dans la définition de la densité API [ASTM D1298, 2007]. La gravité API est définie dans l'équation (II.4)

$$\text{gravité API, } API^\circ = \frac{141.5}{SG(\text{à } 60/60^\circ F)} - 131.5$$

Un hydromètre fonctionne sur le principe d'Archimède qui est le principe de flottabilité. Le principe dit que lorsqu'un corps de volume et de poids spécifique est placé dans un fluide, alors la quantité de fluide est déplacée par le corps est égal au volume du corps ainsi que le poids du corps. L'hydromètre est normalement fait de verre et a deux parties principales : une tige cylindrique et une ampoule. Un hydromètre typique est montré dans la figure II.8. La tige cylindrique est un tube de petit diamètre à sommet arrondi monté sur l'ampoule. La tige est constituée d'une longue échelle calibrée qui est développée en fonction du volume de masse fixe attaché à l'extrémité inférieure de l'ampoule. L'ampoule est un tube en verre de plus grand diamètre lesté de poids (petites sphères métalliques) à la fin pour qu'il flotte verticalement dans un liquide dont la densité ou la masse volumique doit être mesurée. L'hydromètre est simplement abaissé dans un liquide et la densité, la gravité spécifique ou la gravité API est directement mesurée à partir de l'échelle. Les hydromètres sont également disponibles en métal et en plastique, mais la précision est un problème [Hali, 1999].

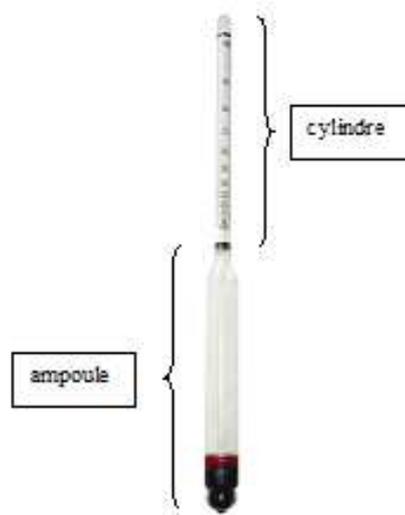


Figure II.8 : Hydromètre typique

B. ASTM D4052

ASTM D4052 est la méthode d'essai qui décrit la procédure pour déterminer la densité et la gravité spécifique des fractions pétrolières et des huiles visqueuses à des températures d'essai entre 15 et 35 °C. La méthode d'essai mesure les propriétés à l'aide d'un densimètre numérique. L'application de la norme ASTM D4052 est limitée aux liquides dont la pression de vapeur est inférieure à 0,8 bar (80 kPa) et dont la viscosité est inférieure à 15000 cSt (mm²/s) à la température d'essai [ASTM D4052, 1989]. Le densimètre numérique fonctionne selon la loi de l'oscillation harmonique dans laquelle un liquide dont la densité ou la masse volumique doit être mesurée est placé dans un tube à échantillon en U et il est soumis à la force électromagnétique. Ensuite, la variation de la fréquence d'oscillation résultant du changement de la masse du tube est utilisée avec les données d'étalonnage pour estimer la densité [Furtado, 2009].

C. ASTM D287

La norme ASTM D287 donne une description d'une procédure de mesure de la densité API des pétroles bruts et des fractions pétrolières ayant une pression de pulvérisation de 26 psi ou moins. La méthode d'essai utilise l'hydromètre API pour mesurer la propriété. L'hydromètre est identique à celui décrit dans la section II.4.2.1., mais l'échelle sur la tige de l'hydromètre a été convertie en échelle de gravité API. ASTM D287 mesure les poids API des liquides à une température de référence de 15,5 °C (60 °F) [ASTM D287, 1989]. Le principe de fonctionnement et la description de l'hydromètre sont mentionnés dans la section II.4.2.1.

D. ASTM D1480

ASTM D1480 couvre la procédure pour estimer la masse volumique et la gravité spécifique des liquides en utilisant un pycnomètre de Bingham. La technique est limitée aux liquides ayant des pressions de vapeur inférieures à 600 mm Hg et des viscosités inférieures à 40000 cSt (mm²/s). En outre, il est conçu pour effectuer des expériences à des températures comprises entre 20 et 100 °C. La méthode permet de mesurer la densité à haute température mais la précision ne s'applique pas à ce moment-là [ASTM 1480, 2013]. Un pycnomètre est un vaisseau simple ayant un volume fixe. L'échantillon de fluide est placé dans le pycnomètre et la densité est mesurée en pesant le poids du récipient rempli. Le pycnomètre est normalement fait de verre c'est un simple récipient avec un long bouchon à un trou capillaire. Le capillaire dans le bouchon donne la détermination exacte du volume pour une haute résolution de la mesure de la densité. Dans une procédure, la première chose est de peser le récipient vide, puis rempli d'eau distillée pour mesurer le volume du récipient. Le récipient est ensuite rempli avec un échantillon de liquide dont la densité doit être déterminée et pondérée avec une machine de pesage de haute précision. La densité est estimée par le rapport entre la masse de l'échantillon liquide et le volume du liquide [Halit, 1999].

E. ASTM D1481

La méthode d'essai est utilisée pour déterminer la densité et la gravité spécifique des huiles ayant une viscosité comprise entre 15 et 50 cSt à la température de 20 °C. La méthode peut être utilisée pour mesurer la densité de cires fondues à des températures élevées, mais la condition est que l'échantillon ne possède pas la pression de vapeur de 0,13 bar (13 kPa) à cette température. ASTM D1481 utilise un pycnomètre bicapillaire à lipkin pour mesurer la densité et la gravité spécifique des huiles. Le pycnomètre bicapillaire à lipkin est différent du pycnomètre de Bingham; il est également fait de verre, mais il a deux tubes latéraux dans lesquels le liquide échantillon doit être versé. Il est également fait de verre, mais il a deux tubes latéraux dans lesquels le liquide échantillon doit être versé. La forme du pycnomètre bicapillaire à lipkin est montrée dans la figure II.9. L'échantillon d'huile est versé dans les bras latéraux gradués et permet au pycnomètre d'atteindre l'équilibre à la température d'essai. Une fois l'équilibre atteint, les niveaux de liquide dans les bras latéraux sont notés et le pycnomètre pondéré. La densité et la gravité spécifique des échantillons d'huile sont déterminées à partir du volume de l'échantillon à la température d'essai et du poids de l'échantillon [ASTM, 2007].

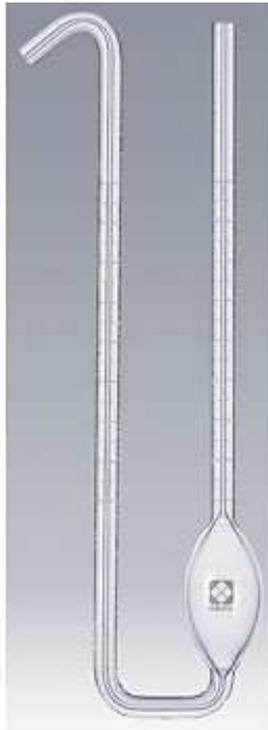


Figure II.9 : Pycnomètre bicapillaire.

II.4.3. Viscosité cinématique

La viscosité dynamique et la viscosité cinématique sont déjà définies dans la section II.2. Comme mentionné précédemment, les deux types de viscosité sont des paramètres de caractérisation importants pour les fractions pétrolières. La viscosité du fluide joue un rôle essentiel dans la conception de l'injecteur de carburant, des pompes, de l'équipement de transfert de masse et des installations de stockage et de transport. De même que la viscosité est un paramètre essentiel dans le choix des lubrifiants appropriés pour l'équipement de traitement.

Les viscosités dynamiques et cinématiques sont toutes deux des propriétés dépendant de la température et de la pression. La température est le paramètre le plus important qui affecte significativement la viscosité. Un léger changement de température peut modifier les valeurs de la viscosité d'un fluide. Le faible changement de viscosité du fluide est capable de développer un énorme impact sur les propriétés des fractions pétrolières. Par conséquent, la détermination précise de la viscosité est essentielle [Lane et Henderson, 2004]. Il y a quelques méthodes de test qui seront discutées dans les sections suivantes.

II.4.3. 1. Méthodes d'essai en laboratoire

A. ASTM D445

La méthode d'essai notifie la procédure de mesure de la viscosité cinématique des fractions de pétrole liquide, à la fois transparentes et opaques. La méthode effectue les mesures des viscosités à l'aide de viscosimètres en verre. Les viscosités cinématiques sont déterminées en mesurant le temps nécessaire pour qu'un volume fixe d'un liquide s'écoule sous l'influence de la gravité à travers le capillaire d'un viscosimètre calibré. La viscosité cinématique est le produit du temps d'écoulement du liquide mesuré et de la constante d'étalonnage. Il est exprimé dans l'unité de cSt (mm^2/s). La viscosité dynamique peut être calculée en multipliant la viscosité cinématique (ν) par la densité du liquide (ρ) [ASTM 445, 1989]. Dans l'industrie pétrolière, les viscosités cinématiques sont habituellement mesurées à une température de référence de 38 °C (100 ° F) et de 99 °C (210 °F) [Riazi, 2005]. Le type de viscosimètre en verre est généralement utilisé dans la norme ASTM D445 qui a été montrée dans la figure II.10.

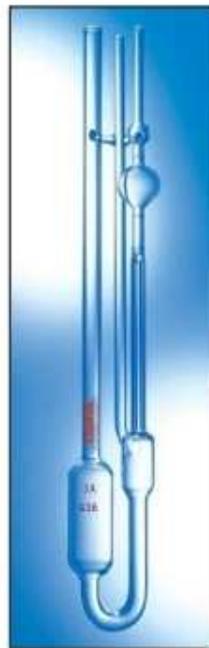


Figure II.10 : Viscosimètre typique.

B. ASTM D2893

La méthode d'essai est normalement effectuée pour déterminer les viscosités à faible gradient de cisaillement des fractions lourdes de pétrole à l'aide de viscosimètres Brookfield. Le viscosimètre fait tourner une broche dans un fluide et mesure le couple requis pour vaincre la résistance visqueuse afin de faire du mouvement [Riazi, 2005]. La viscosité dynamique peut être calculée à partir du couple mesuré multiplié par le facteur

calibré pour un type de broche approprié. A l'aide de la norme ASTM D2893 (2007), il est possible de mesurer les viscosités dans la gamme de 500 à 900 000 mPa.S

II.4.4. Détermination des propriétés critiques

Deux techniques sont généralement utilisées pour la mesure des propriétés critiques, à savoir : la **méthode de l'écoulement** et la **méthode de l'ampoule**. Ces deux méthodes sont basées sur le principe de l'opalescence critique, qui consiste à évaluer la température, la pression et le volume critiques d'une substance lorsque le ménisque séparant les phases liquide et vapeur disparaît, laissant place à une bande d'un brouillard opalescent.

NB : Comme la détermination expérimentale de ces propriétés nécessite un appareillage coûteux et sophistiqué ainsi qu'une manipulation longue et délicate, il est souvent nécessaire de faire appel à des corrélations pour les estimer [Riazi, 2005].

II.4.5. Détermination d'enthalpie de vaporisation

La chaleur de vaporisation ΔH^{vap} d'une substance est définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser à température et à pression constantes une unité de poids ou une mole de cette substance. Elle correspond à la différence des enthalpies de la vapeur et du liquide saturés à la température considérée. Dans le système SI, elle s'exprime en joules par gramme ou par mole.

Cette propriété peut être mesurée avec une assez bonne précision par calorimétrie, mais également à partir de la mesure de la variation de la tension de vapeur en fonction de la température.

II.5. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire un bilan sur les travaux réalisés pour l'analyse et la caractérisation du pétrole et des fractions pétrolières. Nous avons présenté les techniques les plus utilisées et les méthodes de prédiction les plus recommandé. Cependant, il n'est pas possible de déterminer à partir de la littérature quelle méthode est la plus adaptée pour caractériser le pétrole brut et les fractions pétrolières. Ainsi, il est envisagé de mener une étude de comparaison. Les travaux menés dans la littérature abordent l'analyse de tous types de produits pétroliers et de la plupart de leurs propriétés. Ces modèles de prédiction des propriétés des fractions pétrolières ont majoritairement été développés à partir des modèles de contribution de groupes. Ces modèles amènent à des performances, parfois non satisfaisantes.

PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX ET CARACTÉRISATION GLOBALE DE PÉTROLE BRUT

III.1. Introduction	63
III.2. Matériel et méthode	63
III.2.1. Choix des pétroles	63
III.2.2. Détails du travail	63
III.2.2.1. Analyses préliminaires	63
III.2.2.2. Courbes de distillation	64
III.3. Analyses et résultat	66
III.3.1 Détermination des principales caractéristiques du pétrole brut.	66
III.3.2. Distillation du pétrole	67
III.3.2.1. Distillation ASTM D86	67
III.3.2.2. Distillation « True Boiling Point » T.B.P	69
III.3.2.3. Distillation sous vide du résidu atmosphérique	72
III.4. Découpage du pétrole brut	74
III.5. Interprétation des principaux résultats	76
III.6. Conclusion	76

III.1. Introduction

Ce travail est réalisé dans le but d'analyser le pétrole brut de référence algérienne (Sahara blend). Afin de déterminer ses propriétés physico-chimiques et thermodynamiques on a réalisé un mélange des pétroles bruts issus de trois champs pétroliers algériens, qui sera conforme aux caractéristiques du Sahara Blend.

Ce chapitre renferme outre les propriétés principales et les analyses préliminaires du pétrole brut prélevé au niveau de tête de puits « well head », les rendements en différentes coupes issues de la distillation TBP, ainsi que les résultats d'analyses des différents distillats et résidus récupérés à partir de la distillation du pétrole selon le schéma de découpage indiqué dans le Tableau III.7.

L'objectif des caractérisations des pétroles consiste à étudier leur comportement, principalement leur propriétés physico-chimiques et thermodynamiques, leur courbes de distillation ainsi que le rendement en produits finis. Ces différentes caractéristiques peuvent être mesurées à travers des standards et des normes internationaux bien déterminés. Les différentes caractéristiques ont été déterminées au niveau du Laboratoire de Caractérisation des Produits Pétroliers : Centre de recherche et développement de Boumerdes (CRD) suivant des normes ASTM (Tableau III.1).

III.2. Matériel et méthodes

III.2.1 Choix des pétroles

Trois pétroles bruts ont été fournis par SONATRACH sélectionnés de telle sorte que les trois bruts proviennent des nouveaux champs pétroliers. Leur stockage a été réalisé à 4°C et 1atm. Avant utilisation, les trois pétroles sont ramenés à température ambiante pendant 12 heures.

III.2.2 Détails du travail

Les méthodes expérimentales et les procédures de toutes les opérations de distillation ont été discutées dans le chapitre 2. Ces opérations ont été nécessaires pour acquérir les véritables données sur le pétrole brut et les fractions pétrolières ainsi que leurs courbes de distillation.

III.2.2.1 Analyses préliminaires

La densité du mélange de bruts est mesurée selon la norme ASTM D4052. Les méthodes expérimentales utilisées pour mesurer les caractéristiques restantes sont présentées dans le Tableau III.1. La viscosité des pétroles à l'état initial est mesurée à 20 °C et 37,8°C.

III.2.2.2 Courbes de distillation

La distillation est effectuée selon deux protocoles « ASTM D86 et ASTM D2892 ». Le protocole ASTM D86 est dérivé de la méthode développée par [Daling et al. 1997]. Cette technique a été décrite par Stiver et MacKay en (1984). L'objectif de ce protocole n'est pas d'accéder à la courbe complète de distillation d'une huile, comme pour la méthode ASTM D2892, mais d'obtenir deux points, le point initial et le point final. La valeur du point initial reflète la proportion en hydrocarbures légers ; tandis que celle du point final correspond au pourcentage total distillé et montre la quantité en produits lourds que contient le pétrole brut. Il permet aussi d'obtenir des résidus de distillation à une température donnée. Cependant, au cours de la distillation, des mesures sont effectuées afin de caractériser le pétrole par sa courbe de points d'ébullition vrais (TBP).

Dans la distillation TBP, une distillation atmosphérique et une distillation sous vide ont été effectuées pour obtenir les points d'ébullition pour chaque fraction pétrolière. Les opérations de distillation ont été effectuées conformément à la norme ASTM D2892. L'opération de distillation a été répétée trois fois avec le même volume de pétrole brut pour examiner la consistance du système d'équipement.

Les volumes collectés en fonction des intervalles de points d'ébullitions et fractions massique et volumique, la densité, l'indice de réfraction de chaque fraction auxquelles ont été collectées sont indiqués dans le Tableau III.5.

Comme le montre le Tableau III.5, environ 82,27% «volumique» de la charge totale de pétrole brut est récupérée pendant la distillation atmosphérique, tandis qu'environ 17,73% du pétrole brut sont collectés lors de distillations sous vide. Les fractions jusqu'à 380°C (653K) sont obtenues en distillation atmosphérique et les autres fractions à +380 °C sont obtenues à l'aide de distillations sous vide. Normalement, les hydrocarbures lourds dans le pétrole brut subissent un processus de craquage au-delà de 380°C. Le processus de craquage c'est quand les hydrocarbures lourds commencent à se décomposer en petites chaînes d'hydrocarbures. Pour éviter cette décomposition des hydrocarbures, il faut diminuer la pression de distillation pour que la température d'ébullition diminue, c'est-à-dire la distillation au-dessus de 380 °C est conduite sous vide ou à pression réduite. La distillation sous vide permet non seulement d'éviter le craquage des hydrocarbures, mais aussi de réduire les points d'ébullition des hydrocarbures.

Tableau III.1 : Différentes opérations réalisées pour analyser le pétrole brut

Nature des opérations	Intitulé des opérations	Normes des essais [Drews, 1989]	
Échantillonnage	Échantillonnage des pétroles bruts et condensats	Méthode TOTAL 547 / 76	
	Distillation TBP des produits pétroliers	ASTM D2892-13	
Essais	Détermination de la densité par la méthode du tube en U oscillant	ASTM D4052-11, ASTM 1250-80, ISO 12185-96	
	Mesure de la viscosité cinématique manuelle	ASTM D445-06, ISO 3104-94	
	Détermination de la teneur en eau dans les produits pétroliers (méthode de distillation)	ASTM D95-05, ISO 3733-99	
	Détermination de la teneur totale en soufre méthode par fluorescence ultraviolette (UV) et (RX)	ASTM D5453-09, ISO 20 846-11	
	Détermination de l'indice d'acide dans les pétroles bruts et produits pétrolier, méthode par titrage en présence d'indicateur coloré	ASTM D974-04, ISO 6618-97	
	Point d'éclair en vase clos -	Méthode TAG ASTM D56-10	
	Détermination de l'indice de réfraction	ASTM D1218-12, ISO 566-83	
	Détermination de la tension de vapeur Reid	ASTM D323-08, NF M 07-007	
	Détermination de la teneur en eau et sédiment par centrifugation.	ASTM D97-11, ASTM D2500-11, ISO 3016-95,	
	Détermination de la teneur en résidu Conradson - Méthode Micro	ASTM D1500-04, ISO 2049-96	
	Distillation manuelle des produits pétroliers à pression atmosphérique	ASTM D4530-11, ISO 10370-93	
	Détermination du point de disparition des cristaux des carburantes aviations (freezing point).	ASTM D86-11, ISO 3405-11	
	Détermination du point d'écoulement du pétrole brut	ISO 12156-1/06	
	Distillation des produits pétroliers à pression réduite	ASTM D2386	
	Détermination du point d'écoulement et de trouble des produits pétroliers	ASTM D5853	
	Détermination des éléments métalliques	ASTM D6595, ASTM D6728	
	Détermination de la Teneur en paraffines	Méthode UOP 46-64 de la compagnie B.P	
	Calculs	Calcul l'Indice de cétane	ISO 4264-07
		Pouvoir calorifique supérieur	Courbe de Hougen et Watson
		Calcul du Poids moléculaire	Abaque UOP 375-59

III.3. Analyses et Résultats

III.3.1. Détermination des principales caractéristiques du pétrole brut

Les différentes propriétés du pétrole brut, en l'occurrence sa masse volumique, sa tension de vapeur Reid, sa viscosité, son indice d'acidité ainsi que les points d'éclair, d'écoulement et de congélation, ont été mesurées au laboratoire conformément à la norme indiquée dans le Tableau III.1.

Les teneurs en paraffines, en résidu de carbone et en asphaltènes ont aussi été déterminées. La présence d'éléments autres que les hydrocarbures tels que l'eau, les sédiments, le soufre, le mercure et les éléments métalliques, a été également mise en évidence.

Le facteur de caractérisation et le poids moléculaire ont été obtenus par lecture à partir de l'abaque UOP 375-59. Le pouvoir calorifique est obtenu à l'aide de l'abaque 'Hougen & Watson'. Les différentes caractéristiques obtenues sont présentées dans les tableaux III.2 et III.3 ci-après :

Tableau III.2 : Teneur en éléments métalliques dans le pétrole brut

Élément métallique	Teneur en ppm	Élément métallique	Teneur en ppm
Fe	0,2	Ti	0,0
Cr	0,2	V	1,3
Pb	2,3	B	0,0
Cu	0,1	Mg	0,0
Sn	0,0	Ca	0,0
Al	0,3	Zn	0,4
Ni	0,7	Si	0,4
Ag	0,3	Na	0,6
Mo	1,6		

Tableau III.3 : Différentes caractéristiques expérimentales obtenues

Caractéristiques		Résultats
- Densité à 20°C,		0,7978
- Densité à 15°C,		0,8015
- Gravité spécifique 60/60°F,		0,8022
- °API		44,87
- Tension de vapeur Reid à 37,8 °C (100° F),	Kg/cm ²	0,594
Viscosité cinématique à :		
- • 20,0 °C / 68 °F	cSt	2,324
- • 37,8 °C / 100 °F	cSt	1,996
- Point d'éclair,	°C	< - 3,9
- Point de congélation,	°C	-40
- Point d'écoulement,	°C	-36
- Indice d'acidité,	mg KOH /g	0,5
- Teneur en eau par extraction,	% Vol	Nulle
- Teneur en eau et sédiment BSW,	% Vol	TND
- Teneur en Soufre par RX,	%Pds	0,1
- Teneur en Asphaltènes,	%Pds	< 0,05
- Teneur en Résidu de Carbone -	%Pds	1,8
- Teneur en mercure,	mg/l	0,00
- Teneur en paraffine,	%Pds	1,10
- Facteur de caractérisation "KUOP"		11,89
- Poids moléculaire,	g/mole	225
- Pouvoir calorifique supérieur,	Kcal/Kg	11045

III.3.2. Distillation du pétrole

III.3.2.1. Distillation ASTM D86

Une distillation analytique a été réalisée sur une prise d'essai de 100 ml de ce mélange de trois pétroles bruts conformément à la norme ASTM D86. Les différentes températures déterminées en fonction des pourcentages volumiques distillés, sont regroupées dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Données de la distillation ASTM D86 du pétrole brut

Pourcentage Distillé	Température, °C
Point initial,	35
5 % Vol	55
10	72
20	107
30	145
40	175
50	212
60	255
70	288
80	315
90	344
95	351
Point Final	353
Distillat % Vol	96 %
Résidu % Vol	4 %
Pertes -	-

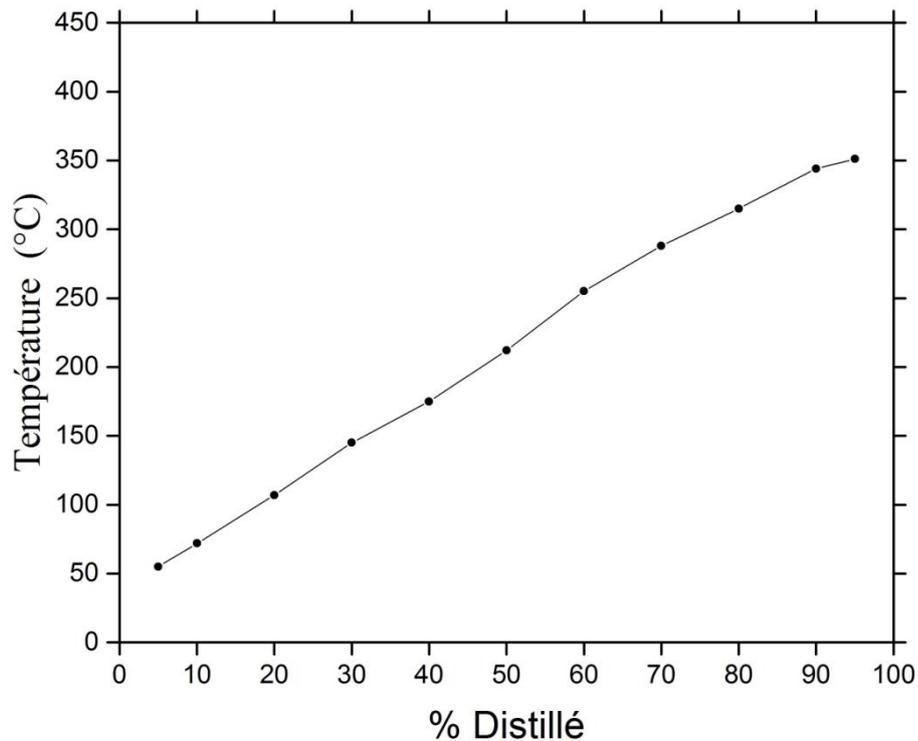


Figure III.1 : Courbe de distillation ASTM D86

La courbe, **Figure III.1**, de distillation ASTM D86 du mélange de trois pétroles bruts représente la Températures d'ébullition en fonction du pourcentage volumique de distillat (°C). Le pourcentage volumique augmente en augmentant la température d'ébullition. Plus on récupère du distillat, car les forces intermoléculaires agissent entre les molécules, plus les molécules sont grandes plus les forces intermoléculaires sont élevées ; les molécules plus petites possèdent des forces intermoléculaires plus faibles donc il faudra moins d'énergie pour les séparer et les transformer en gaz d'où le point d'ébullition est plus faible et vice versa.

III.3.2.2. Distillation « True Boiling Point » T.B.P

Une charge de 1,4 litre a été distillée dans une colonne "Oldershaw" à 60 plateaux réels. Les gaz dissouts présents dans le pétrole brut ont été récupérés dans un piège refroidi afin d'éviter leur volatilisation. 49 fractions pétrolières étroites et un résidu atmosphérique, ont été récupérés.

Les différents distillats ont été pesés, leurs masses volumiques et les indices de réfraction des fractions pétrolières ont été mesurés à 20°C. Les masses volumiques à 15°C sont calculées à partir des tables de conversion selon la norme ASTM D1250-80. Ainsi, le volume de chaque distillat est calculé à partir de la masse volumique à 15°C et le poids mesuré. Les rendements exprimés en % massique et en % volumique des

différentes coupes étroites et du résidu atmosphérique ont été calculés. Les différents résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.5 donné ci-après.

Tableau III.5 : Données de la distillation **TBP** “ TRUE BOILING POINT ” du Pétrole Brut

Coupes N°	T (°C)	% Poids	%Poids Cumulé	Densité à 20°C	Densité à 15°C	%Vol	%Vol Cumulé	Indice de Réfraction	KUOP
Légers	<15,0°C	2,56	2,56	*	*	3,34	3,34	-	-
1	15-65	5,12	7,68	0,6424	0,6473	6,34	9,68	1,3741	12,75
2	65-70	0,94	8,62	0,6887	0,6933	1,09	10,77	1,3810	12,24
3	70-75	1,04	9,66	0,6897	0,6943	1,20	11,97	1,3896	12,28
4	75-80	1,27	10,93	0,6937	0,6983	1,46	13,43	1,3923	12,27
5	80-85	1,03	11,96	0,6988	0,7034	1,17	14,60	1,3945	12,24
6	85-90	1,75	13,71	0,7074	0,7120	1,97	16,57	1,3990	12,15
7	90-95	1,94	15,65	0,7083	0,7128	2,18	18,76	1,3994	12,19
8	95-100	1,44	17,09	0,7176	0,7223	1,60	20,36	1,4045	12,09
9	100-105	1,35	18,44	0,7277	0,7224	1,50	21,85	1,4090	12,14
10	105-110	1,31	19,75	0,7279	0,7226	1,45	23,31	1,4092	12,19
11	110-115	1,85	21,60	0,7280	0,7227	2,05	25,36	1,4098	12,24
12	115-120	1,24	22,84	0,7300	0,7345	1,35	26,71	1,4106	12,10
13	120-125	1,75	24,59	0,7369	0,7413	1,89	28,61	1,4142	12,04
14	125-130	1,34	25,93	0,7488	0,7532	1,43	30,03	1,4236	11,89
15	130-135	1,41	27,34	0,7555	0,7599	1,49	31,52	1,4247	11,84
16	135-140	1,22	28,56	0,7560	0,7604	1,29	32,81	1,4234	11,88
17	140-145	1,41	29,97	0,7623	0,7367	1,53	34,34	1,4271	12,31
18	145-150	1,35	31,32	0,7669	0,7712	1,40	35,75	1,4315	11,81
19	150-155	1,28	32,60	0,7684	0,7726	1,33	37,08	1,4322	11,83
20	155-160	1,14	33,74	0,7705	0,7747	1,18	38,26	1,4337	11,85
21	160-165	1,55	35,29	0,7773	0,7812	1,59	39,85	1,4359	11,79
22	165-170	1,53	36,82	0,7778	0,7817	1,57	41,42	1,4365	11,83
23	170-175	1,28	38,10	0,7780	0,7819	1,31	42,73	1,4374	11,87
24	175-180	1,12	39,22	0,7822	0,7859	1,14	43,87	1,4384	11,86
25	180-185	0,74	39,96	0,7871	0,7908	0,75	44,62	1,4410	11,83
26	185-190	1,38	41,34	0,7876	0,7913	1,40	46,02	1,4412	11,86
27	190-195	0,82	42,16	0,7880	0,7917	0,83	46,85	1,4419	11,90
28	195-200	1,39	43,55	0,7941	0,7977	1,40	48,25	1,4448	11,85
29	200-205	1,08	44,63	0,7952	0,7988	1,08	49,33	1,4462	11,88
30	205-210	0,94	45,57	0,8029	0,8065	0,93	50,27	1,4504	11,80
31	210-215	0,83	46,40	0,8030	0,8066	0,83	51,09	1,4505	11,84
32	215-220	2,25	48,65	0,8116	0,8152	2,21	53,31	1,4536	11,76
33	220-230	2,72	51,37	0,8184	0,8219	2,65	55,96	1,4581	11,72

CHAPITRE III. PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX ET CARACTÉRISATION GLOBALE DE PÉTROLE BRUT

34	230-240	2,04	53,41	0,8261	0,8296	1,97	57,93	1,4634	11,69
35	240-250	2,34	55,75	0,8309	0,8338	2,25	60,18	1,4670	11,71
36	250-260	2,12	57,87	0,8335	0,8370	2,03	62,21	1,4686	11,74
37	260-270	1,84	59,71	0,8401	0,8435	1,75	63,96	1,4710	11,72
38	270-280	1,94	61,65	0,8422	0,8456	1,84	65,80	1,4716	11,76
39	280-290	2,02	63,67	0,8427	0,8461	1,91	67,72	1,4733	11,83
40	290-300	1,76	65,43	0,8472	0,8506	1,66	69,38	1,4738	11,83
41	300-310	1,96	67,39	0,8502	0,8536	1,84	71,22	1,4753	11,86
42	310-320	2,63	70,02	0,8658	0,8592	2,45	73,67	1,4845	11,85
43	320-330	2,58	72,60	0,8704	0,8738	2,37	76,04	1,4883	11,72
44	330-340	1,32	73,92	0,8764	0,8798	1,20	77,24	1,4920	11,70
45	340-350	1,30	75,22	0,8776	0,8810	1,18	78,43	1,4923	11,75
46	350-360	1,25	76,47	0,8778	0,8812	1,14	79,56	1,4925	11,81
47	360-370	1,37	77,84	0,8783	0,8817	1,25	80,81	1,4928	11,87
48	370-375	0,72	78,56	0,8791	0,8825	0,65	81,46	1,4933	11,90
49	375-380	0,89	79,45	0,8808	0,8842	0,81	82,27	1,4938	11,91
50	380+	20,55	100,00	0,9266	0,9297	17,73	100,00	1,4940	11,34

Dans le Tableau VI.5., les propriétés mesurées et calculées sont rapportées en fonction du nombre de fractions et de leurs intervalles de température. Le Tableau VI.5 montre que les densités varient de 0,6424 pour la fraction la plus légère à 0,9266 pour le résidu qui est la fraction la plus lourde acquise dans notre analyse. Les densités augmentent continuellement avec les points d'ébullition des fractions. Les fractions acquises deviennent d'autant plus denses ou lourdes à mesurer que la distillation du pétrole brut approche la fin du processus. Cette tendance est généralement due à l'augmentation d'une part des hydrocarbures lourds et d'autre part à la diminution continue des hydrocarbures légers dans les fractions pétrolières du pétrole brut. La courbe de distillation TBP est donnée dans la figure III.2.

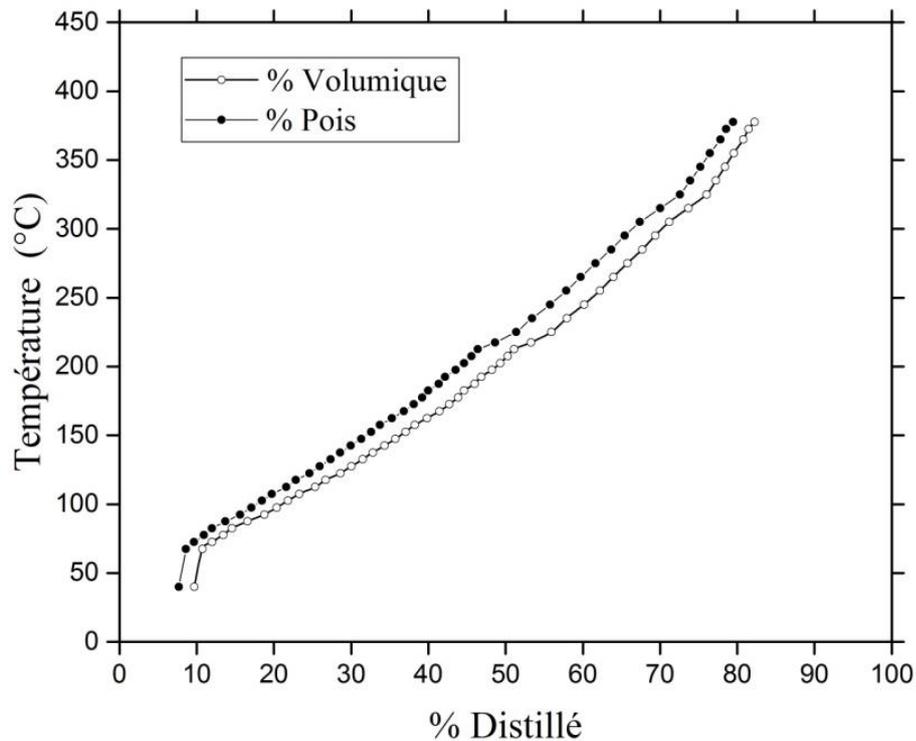


Figure III.2 : Courbe de la distillation « TBP » du Pétrole Brut

En premier lieu, nous avons recueilli les gaz non condensables qui représentent 3,34% volumique du volume total. La température de 15 °C représente le point initial de la TBP. Après une distillation à pression atmosphérique, jusqu'à 240°C, nous avons récupéré 34 fractions pétrolières dont le pourcentage volumique représente 57,93% par rapport à la charge. C'est ce qui montre que le brut est riche en produits légers.

III.3.2.3. Distillation sous vide du résidu atmosphérique «R380+°C»

La distillation sous vide du résidu issu de la distillation TBP, est effectuée dans un appareil de distillation **ISL** sous pression réduite (5 mm Hg) jusqu'à 530 °C afin de récupérer la coupe fuel-oil (380-530°C), et résidu sous vide « R530+°C ». Elle nous a permis de récupérer 14 fractions dont le pourcentage volumiques est de 13,12%, par rapport à la charge initiale du pétrole brut. Enfin, cette distillation nous a permis de récupérer un résidu de 29,6% par rapport à la charge et 5,25% de la charge initiale. Les données de cette distillation sous vide ASTM D1160 du résidu atmosphérique sont données dans le tableau III.6 :

Tableau III.6 : Distillation sous vide du résidu atmosphérique « R380+°C »

Pourcentage Distillé	Température, °C
Point initial,	384,5
5 % vol	411,1
10	422,3
15	431,0
20	431,8
25	433,0
30	436,0
35	438,5
40	449,4
45	461,0
50	472,5
55	484,5
60	496,6
65	513,6
70	529,2
Point Final	530,0
Distillat	70,4 % vol
Résidu	29,6

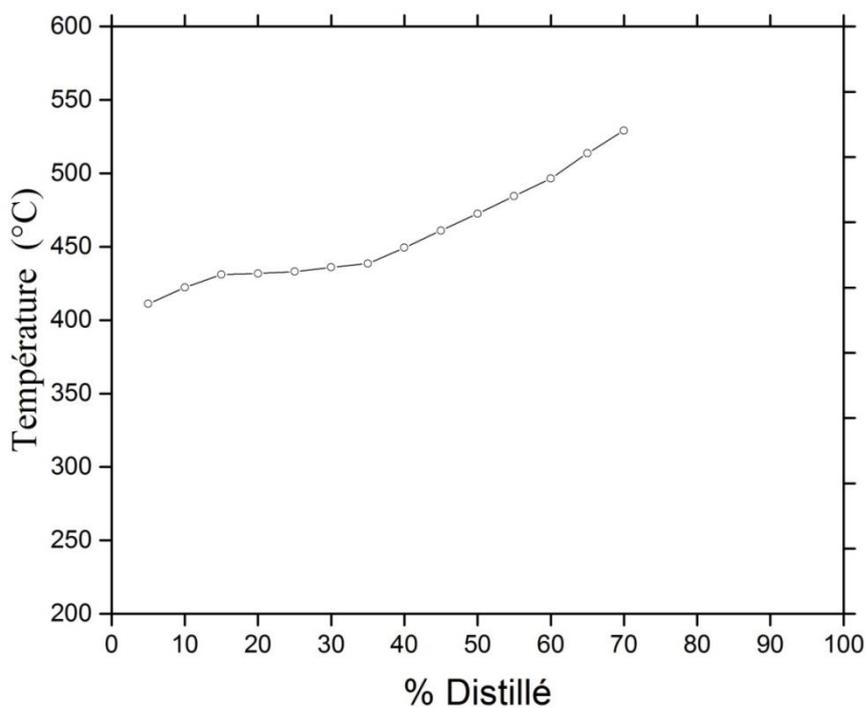


Figure III.3 : Courbe de la distillation sous vide du résidu atmosphérique R380+°C

III.4. Découpage du pétrole brut

Une deuxième distillation a été réalisée sur cet échantillon de pétrole dans les mêmes conditions données dans le tableau suivant, afin de récupérer les différentes coupes larges en vue de leur caractérisation. Le schéma de découpage utilisé dans le cadre de la présente étude est présenté dans le tableau III.7, ci-après :

Tableau III.7 : Différentes coupes larges du pétrole brut

Coupes	Température d'ébullition en °C
Naphta Légère	15 - 80°C
Naphta Lourde	80-165°C
Kérosène	165-250°C
Gasoil Léger	250-320°C
Gasoil Lourd	320-380°C
Résidu Atmosphérique	R380+°C

Les rendements en coupes larges ont été calculés à partir des données de la distillation TBP, ces derniers sont donnés dans le tableau présenté ci-après :

Tableau III.8 : Bilan de valorisation des coupes larges du mélange de trois pétroles bruts.

Coupes	% Poids	% volume
Naphta Légère	8,37	10,09
Naphta Lourde	24,36	26,42
Kérosène	20,46	20,33
Gasoil Léger	14,27	13,49
Gasoil Lourd	9,45	08,6
Résidu atmosphérique	20,55	17,73

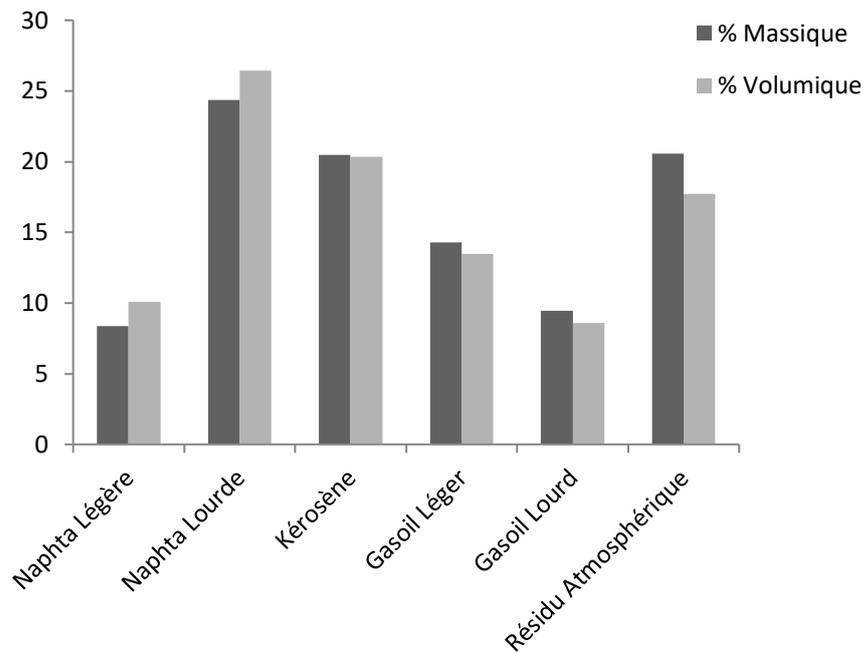


Figure III.4 : Rendements en coupes larges

La figure III.4 présente le rendement en coupes larges du mélange de trois pétroles bruts effectué au laboratoire. Il ressort que ce mélange contient :

- ❖ Une fraction de GPL ayant un rendement volumique de 3,34% pour une température d'ébullition inférieure à 15 °C,
- ❖ Une fraction légère comprenant une essence totale qui englobe du naphta léger et du naphta lourd avec un pourcentage en volume de 10,09 % pour du naphta léger et 26,42 % pour du naphta lourd ayant un intervalle de température de 15 à 80°C et de 80 à 165 °C, respectivement,
- ❖ Une fraction de type kérosène avec un pourcentage en volume de 20,33% ayant un intervalle de température d'ébullition comprise entre 165 et 250 °C,
- ❖ Une fraction de type gasoil comprenant du gasoil léger et du gasoil lourd avec un pourcentage en volume de 13,49% pour du gasoil léger et 8,6% pour du gasoil lourd ayant un intervalle de température de 250 à 320°C et de 320 à 380 °C, respectivement,
- ❖ Un résidu ayant un rendement en volume de 17,73 % pour une température d'ébullition plus de 380°C. D'après ce découpage on conclut que le pétrole brut contient un bon rendement des coupes moyennes plus particulièrement l'essence ce qui le classe parmi les pétroles moyens.

III.5. Interprétation des principaux résultats

Le mélange de trois pétroles bruts prélevé au niveau de trois champs pétroliers algériens, se classe parmi les pétroles légers selon la valeur de sa densité ($d_4^{15} = 0,8015$). Son point d'éclair bas et la valeur de sa TVR, montrent qu'il contient une proportion assez importante en hydrocarbures légers, Ceci est confirmé par les résultats de sa distillation.

En effet, les résultats de la distillation ASTM D86 montrent que 50% du volume distillé correspond à une température inférieure à 220°C. La distillation TBP atmosphérique a permis de récupérer 53,31% volume de fraction pétrolière légère.

La faible variation de la viscosité mesurée à 20°C et à 37,8°C, la valeur de son KUOP et celle du point d'écoulement indiquent qu'il est à tendance paraffinique. Aussi la valeur de son poids moléculaire élevée s'explique par la prédominance des paraffines.

Ce pétrole se caractérise aussi par l'absence d'eau et de sédiments, une faible teneur en soufre et en asphaltènes. Il est également très peu acide et la valeur de son pouvoir calorifique calculée montre que les produits énergétiques présents dans ce pétrole possèdent une meilleure qualité de combustion.

La quantité totale distillée (distillation TBP) est évaluée à 79,45 % poids (soit 82,27 % volume) de la charge, dont 48,65 % poids (soit 53,31 % volume) représente le rendement en hydrocarbures légers,

La distillation sous vide très poussée du résidu atmosphérique a permis de récupérer 70,4% volume de fuel par rapport à la charge de ce dernier, ce qui correspond à 12,48 % volume de la charge du pétrole brut.

Le résidu sous vide obtenu, présente 29,6 % volume de la charge du résidu atmosphérique, un rendement équivalent à 6,83 % poids (soit 5,25 % volume) par rapport au pétrole brut.

Ce dernier résidu peut être évalué par des traitements de craquage thermique et catalytique en retournant à la distillation sous vide qui permet de récupérer le maximum de distillat, le résidu qui reste finalement comporte des asphaltènes.

III.6. Conclusion

Le pétrole brut Algérien de référence (Sahara blend), se classe parmi les pétroles légers, par l'absence d'eau et de sédiments, une faible teneur en soufre et en asphaltènes, peu acide. Les produits énergétiques présents dans ce pétrole possèdent une meilleure qualité de combustion. Les différentes méthodes de distillation ont permis de récupérer jusqu'à **94,75 % de volume** (soit **93,17% de poids**) de distillat. La courbe du point d'ébullition réel pour le pétrole brut Sahara blend a été développée avec succès en utilisant la méthode d'essai ASTM D2892. Les mesures de densité de toutes les fractions pétrolières et de l'huile brute ont été effectuées à l'aide de la technique décrite dans la norme ASTM D4052-11 et ASTM 1250.

ALGORITHME GÉNÉTIQUE POUR LE DÉVELOPPEMENT DU MODÈLE DE PRÉDICTION

IV.1. Introduction	78
IV.2. Enoncé du problème	76
IV.3. Choix du modèle	79
IV.4. Exploration des données	80
IV.4.1. Sources de données	80
IV.4.2. Présentation des caractéristiques de la base de données	80
IV.4.3. Prétraitement de la base de données	83
IV.5. Utilisation d'un algorithme génétique pour le développement du modèle	84
IV.5.1. Terminologie.	85
IV.5.2. Principe	85
IV.5.3. Fonctionnalités et méthode d'utilisation.	86
IV.5.3.1. Fonctionnalités	86
IV.5.3.2. Méthode d'utilisation	86
IV.5.4. La forme classique d'un algorithme génétique	87
IV.5.5. Caractéristiques des algorithmes génétiques	88
IV.5.5.1. La représentation	88
IV.5.5.2. Codage des variables.	89
IV.5.5.3. La fonction d'évaluation « fitness »	90
IV.5.6. Les opérateurs génétiques	90
IV.5.6.1 La Reproduction / Sélection	90
IV.5.6.2 Les croisements	91
IV.5.6.3 La mutation	92
IV.5.7. Techniques avancées	93
IV.5.7.1. Recherche multi-objectif	93
IV.5.7.2. Diploïdie et dominance	93
IV.5.7.3 Parallélisme	94
IV.5.8 Convergence des algorithmes génétiques	94
IV.5.9 Critère d'arrêt	95
IV.5.10. Applications des Algorithmes Génétiques en génie chimique.	95
IV.6. Démarche de l'optimisation par les algorithmes génétiques	97
IV.6.1. Procédure d'application de l'algorithme génétique	97
IV.6.2. Paramètres de configuration des AG.	97
IV.6.2.1. Codage des paramètres	98
IV.6.2.2. Formation du chromosome	99
IV.6.2.3. Création de la population initiale.	99
IV.6.2.4. Fonction de fitness	100
IV.6.2.5. Méthode de sélection du chromosome parent	100
IV.6.2.6. Croisement et mutation	101
IV.6.2.7. Test d'arrêt	102
IV.6.3. Description du programme	103
IV.7. Conclusion	103

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les travaux réalisés pour le développement de notre nouveau modèle général de prédiction. Nous mettrons ici, essentiellement l'accent sur la méthode de traitement de la base de données et comment nous utiliserons les algorithmes génétiques pour le développement du modèle, ainsi que l'optimisation de ses paramètres. L'amélioration de la prédiction des propriétés est un point important de ce travail de thèse, nous procéderons tout d'abord à l'exploration des données disponibles pour la caractérisation des composés purs, du pétrole brut et des fractions pétrolières. La démarche de l'optimisation par les algorithmes génétiques sera ensuite présentée.

IV.2. Enoncé du problème

L'objectif principal de ce travail de thèse est de développer un nouveau modèle général pour la prédiction des propriétés critiques ainsi que l'enthalpie de vaporisation au point d'ébullition normal (ΔH^{vap}) pour les composés purs et les fractions pétrolières. Pour cela, nous avons proposé une fonction non linéaire qui contient de nombreux coefficients à optimiser. Plusieurs algorithmes populaires sont disponibles pour optimiser les fonctions non linéaires telles que la méthode des moindres carrés. Cependant, l'utilisation de cette méthode dans l'optimisation des fonctions non linéaires, qui constitue une classe spéciale du problème, est parfois insuffisante. Le problème commun est qu'il ne peut pas converger vers une valeur optimale, ou si c'est le cas, il pourrait s'agir d'un optimum local plutôt que d'un optimum global [Olinsky et al, 2004]. Les algorithmes génétiques ont été appliqués avec succès à l'optimisation des fonctions non linéaires et pourraient être plus efficaces que la méthode des moindres carrés [Olinsky et al, 2004]. Plusieurs études ont montré que les algorithmes génétiques fonctionnent très bien dans l'optimisation d'une fonction non-linéaire [Olinsky et al, 2004 ; Lee et Shin, 2003; Jin, 2010 ; Karr, 1991]. Nous avons alors utilisé, dans cette étude, des algorithmes génétiques (AG) à codage réel pour optimiser globalement les coefficients de notre nouveau modèle.

Notre objectif est d'optimiser les coefficients d'un modèle de calcul d'une propriété donnée, ceci par l'élaboration d'un programme qui optimise les coefficients dans un domaine de recherche. Ce domaine varie d'une propriété à une autre, et dépend du modèle choisi.

IV.3. Choix du modèle

L'objectif principal du présent travail est de trouver une fonction générale qui relie une propriété caractéristique avec des paramètres d'entrée. Riazi et Daubert (1987) ont construit une équation simple pour prédire les propriétés des fractions pétrolières non définies. L'équation est donnée comme suit :

$$\theta = a\theta_1^b\theta_2^c \quad (IV.1)$$

Où, θ est la propriété caractéristique à prédire, θ_1 et θ_2 sont deux paramètres d'entrée quelconques qui devraient représenter l'énergie moléculaire et la taille de la molécule. Les propriétés qui peuvent être utilisées comme paires de paramètres corrélatifs (θ_1, θ_2) dans l'équation IV.1 sont données dans le tableau IV.1 ci-dessous.

Table IV.1: Propriétés qui peuvent être utilisées comme paires de paramètres corrélés pour les équations (IV.1) et (IV.2).

propriété caractéristique θ	$T_c, P_c, V_c, W, \Delta H^{vap}, I, d^{20}, T_b$
paramètres d'entrée (θ_1, θ_2)	$(T_b, SG), (T_b, I), (T_b, CH), (M, SG), (M, I), (M, CH),$ $(\mu, SG), (\mu, I), (\mu, CH)$

La fonction polynomiale suivante (équation IV.2) a été inspirée par l'équation (IV.1) ci-dessus de Riazi et Daubert (1987).

$$\theta = a\theta_1^b + c\theta_2^d + e\theta_1^f\theta_2^g \quad (IV.2)$$

Les paramètres a-g sont des constantes et ont des valeurs spécifiques pour chacune des corrélations T_c, P_c, V_c et ΔH^{vap} . Nous avons développé un algorithme génétique pour obtenir les valeurs optimales globales des constantes a-g de l'équation (IV.2).

IV.4. Exploration des données

Nous présenterons tout d'abord les sources de données disponibles pour le développement de notre modèle. Les caractéristiques des bases de données seront également détaillées. Enfin, une étude préliminaire de ces bases sera effectuée.

IV.4.1. Sources de données

Il existe plusieurs sources qui fournissent des données expérimentales sur les propriétés des pétroles bruts et des composés purs. Dans ce travail nous avons utilisé les sources suivantes. Pour les composés purs, nous avons utilisé les banques de données de DIPPR (2003) développées par l'Institute de Chemical Engineering de l'Université de Pennsylvanie, le premier chapitre de l'API (1983) Technical Data Book (TDB) sur le raffinage du pétrole qui compile les propriétés de base de plus de 400 composés purs, et les banques de données de Thermodynamical Research, Centre (TRC). Le pronoust « Thermodynamic Tables » de TRC [Frenkel, 2008] est l'un des plus anciens de sa catégorie et fournit des tableaux imprimés de données thermophysiques et thermochimiques de haute qualité depuis plus de 74 ans. Pour les fractions pétrolières, la disponibilité des données expérimentales dans la littérature est rare. Par exemple, les données de Gray et al (1985) se limitent à seulement 8 fractions étroites. Dans cette thèse, nous avons utilisé les données expérimentales de trois pétroles bruts algériens (appelé Sahara Blend) avec 49 fractions pour chacun et aussi les données publiées par Parhizgar et al. (2013), avec 58 points de données pour les fractions pétrolières. La distillation à point d'ébullition réelle (TBP) de ces huiles est fournie dans les banques de données de "La Division Laboratoires (ex-CRD) de SONATRACH et montré dans l'annexe de thèse.

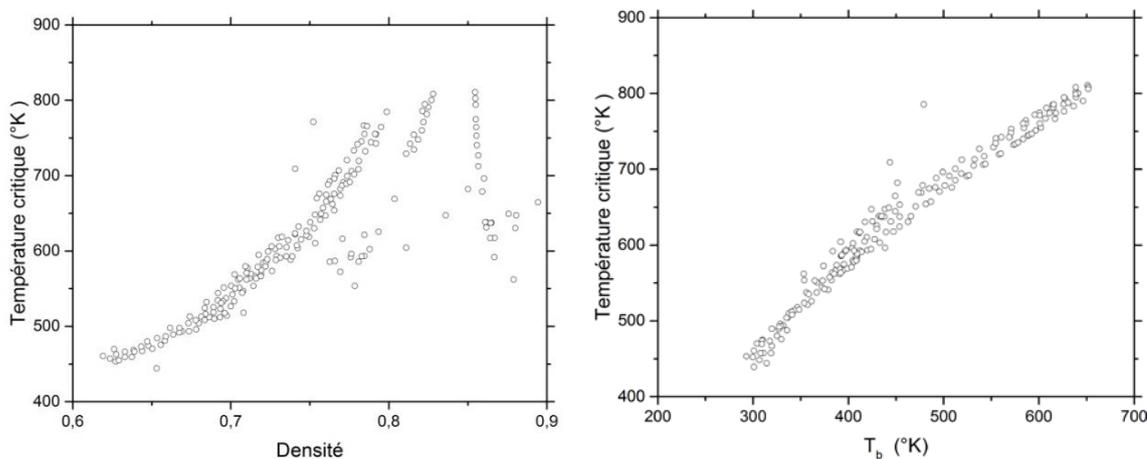
IV.4.2. Présentation des caractéristiques de la base de données

Il convient de rappeler que la base de données se compose de 213 fractions et 590 composés purs. Sur 213 fractions, l'enthalpie de vaporisation est disponible pour 127 fractions, les propriétés critiques sont disponible pour 87 fractions. La Figure IV.1 représente les valeurs des échantillons de la base disponibles pour chaque fraction en fonction de paramètres d'entrée (SG et T_b). Pour les composés purs le tableau IV.2 résume tous les types et nombre de composants utilisés pour le développement de la corrélation proposée.

Tableau IV.2 : Type et nombre de composés purs utilisés pour optimiser les coefficients des corrélations proposées

Classe de composés	Propriété	Gamme	Nombre de
Alcanes	$T_c - P_c - V_c$	C6 – C30	74
	ΔH^{vap}	C6 – C30	72
Alcènes	$T_c - P_c - V_c$	C2 – C20	72
	ΔH^{vap}	C6 – C22	22
Alcynes	$T_c - P_c - V_c$	C6 – C20	12
	ΔH^{vap}	C6 – C30	08
Aromatiques	$T_c - P_c - V_c$	C6 – C28	60
	ΔH^{vap}	C6 – C22	38
Naphtènes	$T_c - P_c - V_c$	C6 – C22	48
	ΔH^{vap}	C6 – C30	26
Ester	$T_c - P_c - V_c$	C2 – C8	30
	ΔH^{vap}	C3 – C8	25
Éther	$T_c - P_c - V_c$	C2 – C12	24
	ΔH^{vap}	C4 – C8	19
Amine	$T_c - P_c - V_c$	C1 – C12	24
	ΔH^{vap}	C6 – C30	17
Alcool	$T_c - P_c - V_c$	C3 – C18	20
	ΔH^{vap}	C5 – C18	16

La Figure IV.1 illustre le fait que la température critique est proportionnelle à la valeur de densité et à la température d'ébullition. Cette figure révèle que les données de la base sont divisées en trois groupes distincts pour la densité. Ici, on observe une forte augmentation de la température critique pour une valeur de température de 300 K. La figure montre que l'échantillon entouré a une température critique très supérieure aux autres échantillons de la base. Une décision sur la considération de cet échantillon sera prise lors du développement du modèle de prédiction.



(a)

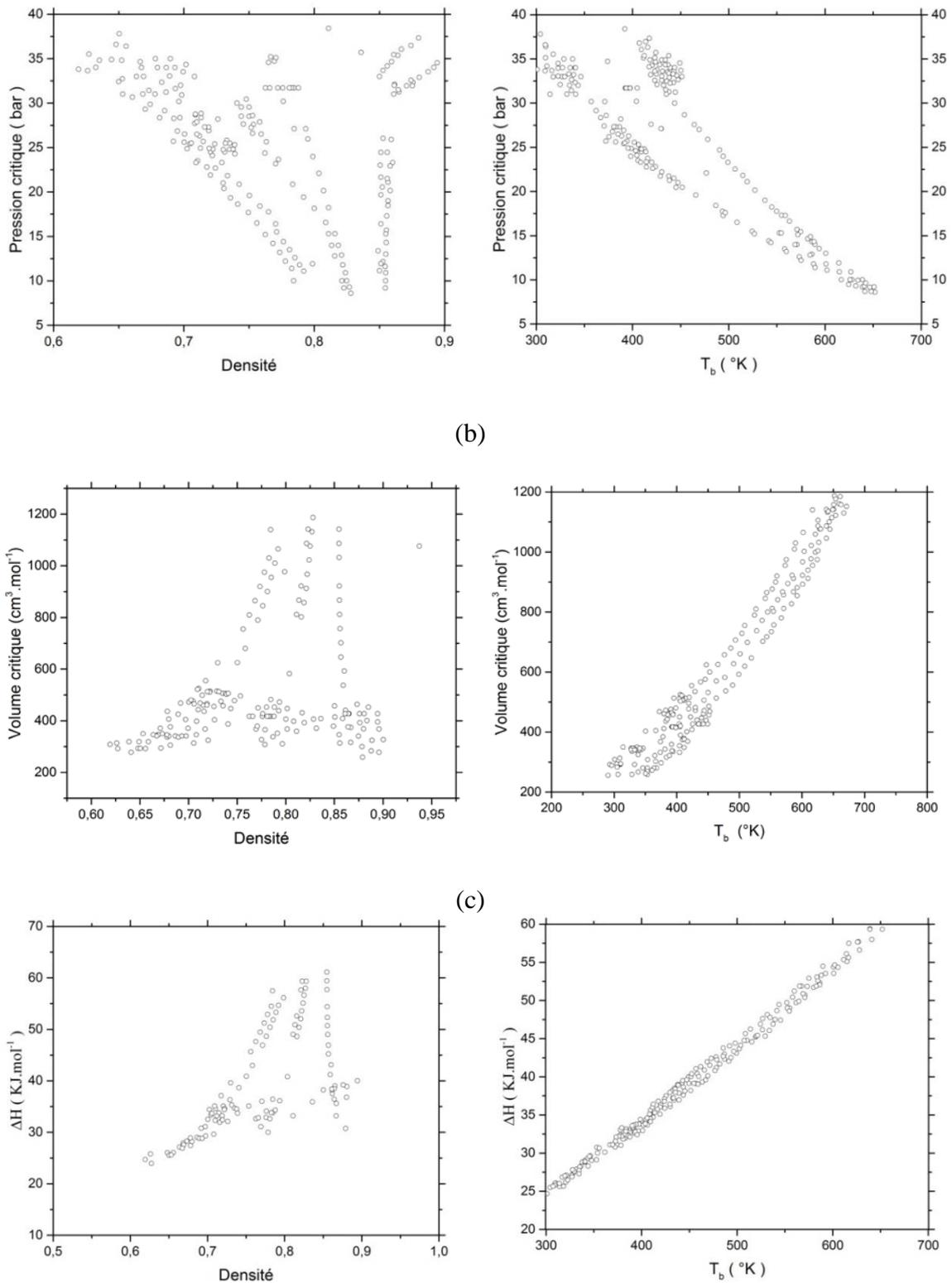


Figure IV.1 : Gammes des données collectées en fonctions des données d'entrées pour :

(a) Température critique ; (b) Pression critique ; (c) Volume critique ;

(d) Enthalpie de vaporisation

IV.4.3. Prétraitement de la base de données

Nous avons présenté dans cette partie les données qui vont servir au développement des modèles de prédiction. Nous avons tout d'abord décrit les caractéristiques des données disponibles pour la prédiction de l'enthalpie et les propriétés critiques.

Ainsi, nous avons décidé d'évaluer l'apport d'un algorithme pour le prétraitement et la sélection de données atypiques dans le cadre du développement des modèles de prédiction de ces quatre propriétés.

Dans la figure IV.1, nous avons évoqué que les données ne sont pas forcément sous la forme la plus adaptée au développement de l'équation de prédiction. Il est donc nécessaire, d'une part, d'appliquer des prétraitements pour éliminer les données non désirées. D'autre part, il faut identifier les données pertinentes pour la description de la propriété considérée.

Ces graphiques ne permettent pas d'observer et d'identifier grossièrement les données aberrantes ou atypiques présentes dans la base des données pour toutes les propriétés étudiées. En effet, par exemple pour la température critique, nous pouvons remarquer deux points aberrants sur le graphique de la température critique en fonction de la température d'ébullition. Ce graphique illustre que la température critique et la température d'ébullition sont corrélées. Nous pouvons alors supposer que plusieurs points se trouvant en dehors de la droite définie par la majorité des données de la base sont considérés aberrants. Ces données seront donc supprimées de la base avant l'optimisation des paramètres a-g de l'équation de prédiction. Et aussi l'enthalpie de vaporisation et la température d'ébullition sont corrélés, par contre pour la pression critique et le volume critique ces graphiques ne permettent pas d'observer et d'identifier les données aberrantes ou atypiques, alors il est nécessaire de trouver une autre façon d'identifier ces données. Pour cela nous avons proposé et développé une méthode qui nous permette de connaître les points de données non-désirées. Cette méthode est basée sur le théorème fondamental de la variance par rapport à la moyenne. Elle permet également d'identifier les valeurs atypiques des propriétés.

Soit le modèle d'écart par rapport à la moyenne:

$$X_i = \frac{a\theta_{i1}^b + c\theta_{i2}^d + e\theta_{i1}^f \theta_{i2}^g}{\theta_i} \quad (IV.3)$$

$$\emptyset = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (IV.4)$$

$$\partial_i = \frac{X_i}{\emptyset} \quad (IV.5)$$

Nous prenons aléatoirement dix valeurs de l'espace de recherche pour chaque paramètre a-g. Tous les points ayant des valeurs de ∂_i inférieures à 0,85 ou supérieures à 1,15 sont des points atypiques non désirés. De plus, on trouve très peu de points de la base des données qui admettent des valeurs non désirées. Pour l'enthalpie de vaporisation, on ne recense aucune valeur, pour la température critique on trouve deux valeurs, pour la pression critique on trouve cinq valeurs et pour le volume critique on trouve 8 valeurs. Ainsi, la nécessité de l'admission de ces points pour l'optimisation des paramètres de modèle de prédiction peut se poser. Une décision sera prise en fonction de l'impact de la considération de ces points sur les performances du modèle.

Enfin, il est nécessaire de traiter les données afin de corriger ou d'éliminer les valeurs non désirées, et améliorer ainsi la convergence de l'AG lors de l'optimisation des coefficients de l'équation (IV.2).

IV.5. Utilisation d'un algorithme génétique pour le développement du modèle

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

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

Les algorithmes génétiques (AG) sont au cœur des approches proposées dans cette thèse. Nous présentons, dans ce qui suit, le vocabulaire nécessaire à la compréhension des AG et une description non exhaustive des principales composantes d'un AG : les fonctionnalités et la méthode d'utilisation, la représentation, la fitness, la population

initiale, les opérateurs génétiques, les techniques avancées, le critère d'arrêt et les applications des Algorithmes Génétiques en génie des procédés.

IV.5.1. Terminologie

La terminologie employée dans les AG est empruntée à la génétique : les chromosomes sont les éléments à partir desquels sont élaborées les solutions (individus). Ces chromosomes sont regroupés en population et la combinaison des chromosomes est l'étape de reproduction. Celle-ci se réalise à l'aide d'un opérateur de croisement et/ou un opérateur de mutation. D'autres notions sont propres au domaine des AG tel que l'indice de qualité (fitness), également appelé indice de performance, qui est une mesure permettant de classer les chromosomes. Il en va de même pour la fonction d'évaluation ou fonction coût qui représente la formule théorique permettant de calculer l'indice de qualité d'un chromosome.

IV.5.2. Principe

Dans les algorithmes génétiques, l'idée de base est que les membres les plus performants d'une population d'individus dans un environnement donné ont une probabilité supérieure de voir leur information génétique servir à la génération suivante, c'est la sélection naturelle vue par Darwin. La transmission du patrimoine génétique est effectuée par le biais de reproductions (sélections et croisements), auxquels viennent se greffer des mutations du code génétique qui apparaissent aléatoirement. La traduction mathématique est très simple à programmer. Plusieurs individus (une population) sont définis en réalisant des analogies avec des variables réelles. Leur capacité à évoluer dans leur environnement est traduite par l'évaluation d'une fonction objective F appliquée à leur génome. Une fois deux individus ont été sélectionnés, ils sont croisés. Deux enfants sont ainsi créés. En effet, dans l'application présente et à cause du grand nombre de générations, on a fait le choix de travailler à population constante. Deux autres individus parmi les plus mauvais sont donc sélectionnés et éliminés.

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

- ❖ identifier la manière de représenter les solutions (codage du chromosome),
- ❖ définir la fonction d'évaluation,

- ❖ élaborer les différents opérateurs et déterminer les paramètres, tels le choix du critère d'arrêt et la probabilité d'application des opérateurs. C'est grâce aux opérateurs génétiques qu'un AG évolue.

IV.5.3. Fonctionnalités et méthode d'utilisation

IV.5.3.1. Fonctionnalités

Un algorithme génétique fonctionne de la manière suivante

- ❖ Initialisation : on choisit l'individu qui représente la population initiale;
- ❖ Évaluation : on évalue chaque individu par la fonction objectif;
- ❖ Sélection : on définit les individus de la génération qui vont être dupliqués dans la nouvelle population. A chaque génération il y a deux opérateurs de sélection : la sélection de reproduction, ou plus simplement sélection, qui détermine les individus qui vont se reproduire durant une génération et la sélection pour le remplacement, ou plus simplement le remplacement, qui détermine quels individus devront disparaître de la population.
- ❖ Reproduction : on utilise des opérateurs génétiques (croisement et mutation) pour produire la nouvelle génération. Les opérateurs de mutation modifient un individu pour en former un autre tandis que les opérateurs de croisement engendrent un ou plusieurs enfants à partir de combinaisons de deux parents.

IV.5.3.2. Méthode d'utilisation

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

- ❖ Le codage d'un élément de population : une fonction qui permet de modéliser les données du problème réel dans des données utilisables par l'algorithme génétique (Denis Huet, 1994).
- ❖ Une fonction pour générer la population initiale : la génération de la population initiale est importante puisque cette génération représente le point de départ de l'algorithme et son choix influe sur la rapidité et l'optimalité de la solution finale.
- ❖ Une fonction à optimiser (la fonction objective) : une fonction qui retourne une valeur d'adaptation pour chaque individu. Cette valeur permet de déterminer la solution pertinente puisque le problème se restreint à chercher le groupe d'individus qui ont les valeurs optimums.

- ❖ Des opérateurs qui permettent d'évoluer d'une population à une autre tout en améliorant la fonction objective. L'opérateur de croisement recompose les gènes d'individus existant dans la population, alors que l'opérateur de mutation a pour but de garantir l'exploration de l'espace d'états.
- ❖ Des paramètres de dimensionnement : taille de la population, nombre total de générations (critère d'arrêt), probabilités d'application des opérateurs de croisement et de mutation, etc.

IV.5.4. La forme classique d'un algorithme génétique

Un algorithme génétique a la forme classique présentée dans la figure IV.2 qui montre l'organigramme de la programmation des algorithmes génétiques qui sont utilisés à population constante.

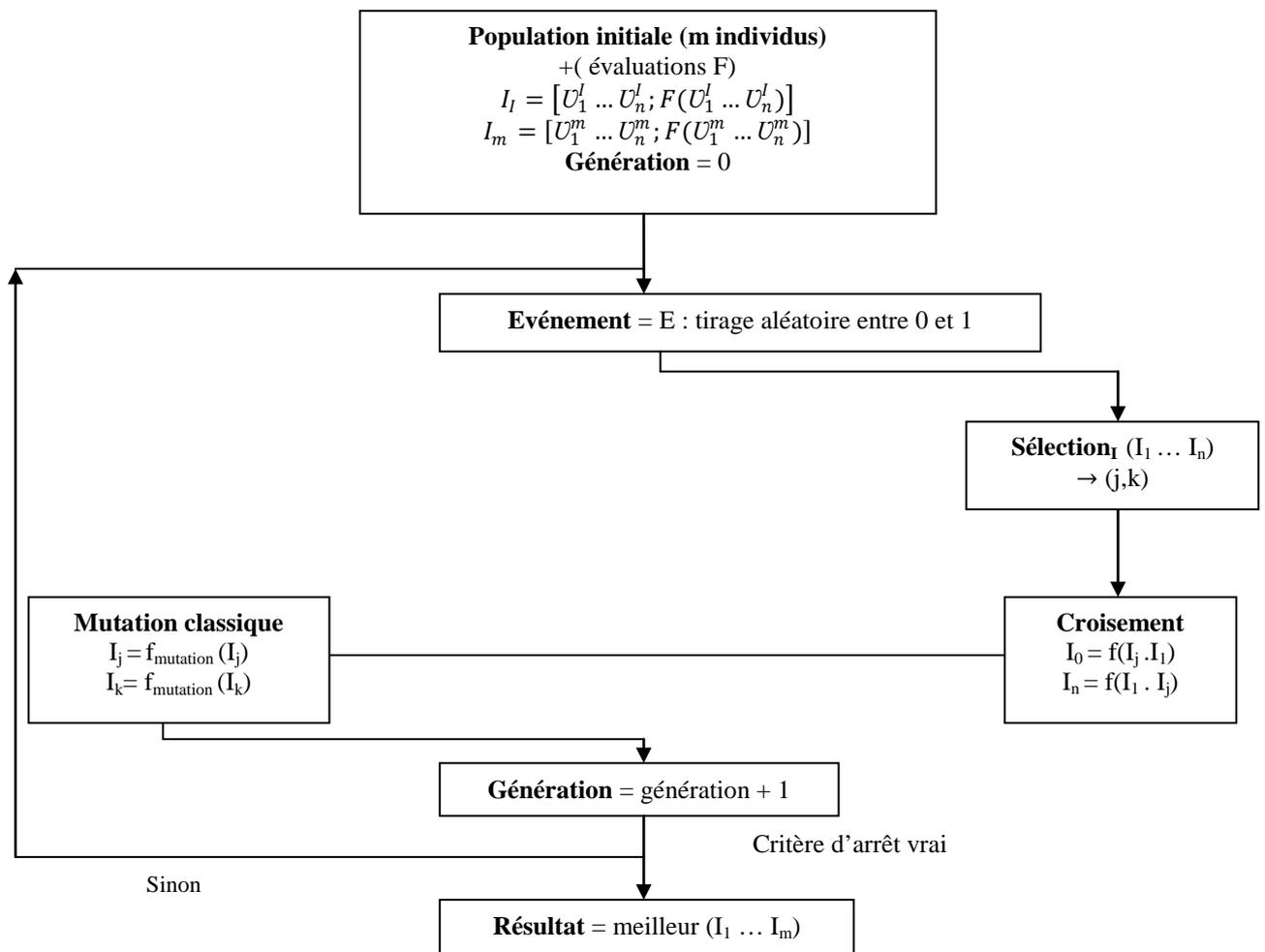


Figure IV.2. : Organigramme des algorithmes génétiques

Les notations utilisées dans l'organigramme précédent sont :

- I_k est le k ème individu de la population totale,

- $U_{k1} \dots U_{kn}$ sont les valeurs des n variables de commande de l'individu k ,
- $F(U_1^l \dots U_n^l)$ est l'évaluation de la fonction objective F appliquée à l'individu l ,
 - Événement = E est un nombre aléatoire entre 0 et 1, il définit l'événement qui va se produire (mutation si E est inférieur à un taux donné « p » mutation (%) ou croisement sinon),
 - Sélection 1 : est l'opérateur sélection qui permet de choisir deux individus souvent parmi les meilleurs,
 - Sélection 2 : est l'opération qui permet de choisir deux individus parmi les plus mauvais et les éliminer pour maintenir la population constante,
 - f est l'opérateur de croisement (uniforme ou non-uniforme),
 - f_{mutation} est l'opérateur de mutation,
 - Critère d'arrêt est un opérateur qui donne la fin du processus d'optimisation (il peut être lié à une interpolation de type exponentielle de la courbe de décroissance ou être lié à un nombre de génération fixé).

IV.5.5. Caractéristiques des algorithmes génétiques

Les algorithmes génétiques, en tant qu'approche de résolution de problèmes, se caractérisent par certains aspects particuliers: le codage des paramètres du problème à traiter, l'espace de recherche et la fonction d'évaluation qui permet de déterminer la pertinence d'une solution trouvée et l'évolution d'une génération à une autre par la sélection des chromosomes qui participent à la reproduction et les chromosomes à disparaître [Legault, 1995].

IV.5.5.1. La représentation

La représentation doit être complète, c'est-à-dire que toutes les solutions possibles du problème doivent pouvoir être codifiées à l'aide de cette représentation. De plus, toutes les solutions codifiables doivent correspondre à des solutions réalisables, c'est-à-dire à des points de l'espace de recherche (fondement de validité). La représentation peut également produire plusieurs chromosomes pour coder la même solution, c'est-à-dire que, pour une même solution, il est possible d'avoir plusieurs codages. Cette redondance peut, si elle est élevée, poser des problèmes pour la convergence [Schwefel, 1981]. Goldberg (1997) énonce deux principes de base pour choisir la représentation d'une solution d'un AG. Tout d'abord, le codage doit contenir des blocs de construction contenant une information ayant un sens. Ensuite, l'ensemble des symboles utilisés pour ce codage, dit alphabet de codage, doit être le plus petit.

IV.5.5.2. Codage des variables

Afin d'adapter les AG à un problème d'optimisation, deux étapes sont à définir : le codage du problème pour qu'il puisse être résolu par AG et la fonction d'évaluation de l'adaptation des individus « fitness ». Comme déjà mentionné, le codage doit contenir des blocs de construction contenant une information ayant un sens et les symboles utilisés pour ce codage, dit alphabet de codage, doit être le plus petit permettant une expression naturelle du problème. En d'autres termes, cet alphabet ne doit pas contenir des symboles redondants ou encore des symboles non utilisés pour le codage. En effet, chaque symbole d'une solution, qui peut être une lettre ou un entier par exemple, est assimilé à un gène, et toutes les valeurs qu'il peut prendre sont les allèles de ce gène. Il faudra trouver une manière de coder chaque allèle de façon unique pour établir ainsi une bijection entre l'allèle réel et sa représentation codée. Une suite de gènes forme un chromosome. Il est possible, par exemple, de choisir de regrouper les symboles similaires dans un même chromosome (chromosome à un seul brin), et chaque gène est repérable par sa position : son locus sur le chromosome en question. Chaque individu est représenté par un ensemble de chromosomes, et une population est un ensemble d'individus.

Le codage utilisé par les algorithmes génétiques est représenté sous forme de chaînes de bits contenant toute l'information nécessaire à la description d'un point dans l'espace de recherche. Ce type de codage a pour intérêt de permettre de créer des opérateurs de croisement et de mutation simples. C'est également en utilisant ce type de codage que les premiers résultats de convergence théorique ont été obtenus. Cependant, ce type de codage a rapidement montré ses limites. En effet, dans le cas d'un codage binaire, la distance de Hamming est souvent utilisée comme mesure de la dissimilarité entre deux éléments de la population, et cette mesure compte les différences de bits de même rang de ces deux séquences. C'est toutefois là, que le codage binaire commence à montrer ses limites [Schwefel, 1981]. En effet, deux éléments voisins en termes de distance de Hamming ne correspondent pas nécessairement à deux éléments proches dans l'espace de recherche. Cet inconvénient peut être évité en utilisant le codage de Gray qui a comme propriété de différer sur un seul bit pour deux éléments voisins de l'espace de recherche. De même, en utilisant un codage binaire, les performances de l'algorithme sont diminuées lorsque la longueur de la chaîne augmente.

IV.5.5.3. La fonction d'évaluation « fitness »

La fonction de performance - qu'on appelle aussi fonction d'adaptation, fonction objective ou fonction fitness - associe une valeur de performance à chaque individu ce qui offre la possibilité de le comparer à d'autres individus et permet à l'algorithme génétique de choisir l'individu qui sera sélectionné pour être reproduit ou bien remplacé [Taillard, 2003].

IV.5.6. Les opérateurs génétiques

La reproduction est le processus qui permet de construire une population $k + 1$ à partir d'une population k . Ce processus est réalisé par l'utilisation de l'opération de sélection, de l'opération de croisement ou/et de l'opération de mutation (Figure IV.2).

IV.5.6.1. La Reproduction / Sélection

Afin de créer une nouvelle population, il est important de trouver un critère pour sélectionner les individus qui serviront de parents pour les futurs individus. C'est à ce niveau que rentre en compte le principe Darwinien de survie du plus performant. En effet, toutes les méthodes de sélection sont basées sur la classification des individus suivant leurs performances respectives. Elles sont construites de façon à donner le plus de chance aux individus les plus performants. Trois méthodes sont communément utilisées : l'élitisme, le tournoi et la roue biaisée.

A. L'élitisme

Deux parents sont choisis aléatoirement parmi les meilleurs de la population. Un taux d'élitisme est souvent utilisé, il correspond aux n meilleurs parmi la population toute entière.

B. Le tournoi

Deux parents sont choisis de manière aléatoire. Leurs performances respectives sont ensuite comparées : seul le parent le plus performant est retenu et apporte sa contribution à la génération suivante. Cette opération est répétée deux fois afin d'obtenir deux parents. Leur contribution à la prochaine génération sera opérée par leur croisement, défini par la suite.

C. La roue biaisée

Afin de représenter la performance d'un individu par rapport aux autres membres de la population, la performance totale d'une population est représentée par une roue complète. Cette roue est divisée en autant de secteurs que d'individus. Plus la

performance d'un individu est importante plus la taille du secteur correspondant est importante.

Une fois la roue définie, un nombre aléatoire est tiré décrivant la position d'un curseur autour de la roue. Lorsque le curseur tombe sur le secteur correspondant à un individu précis, ce dernier est sélectionné.

Il apparaît clairement que ce processus favorise les individus de performance élevée sans pour autant les choisir systématiquement et dédaigner les autres. Le ratio de taille des secteurs peut être paramétré entièrement, ce qui permet d'avoir un élitisme important (grosse différence) ou un élitisme faible (même probabilité pour tous les individus). On a choisi de donner une valeur exponentielle décroissante aux secteurs pour réaliser la sélection par roue biaisée.

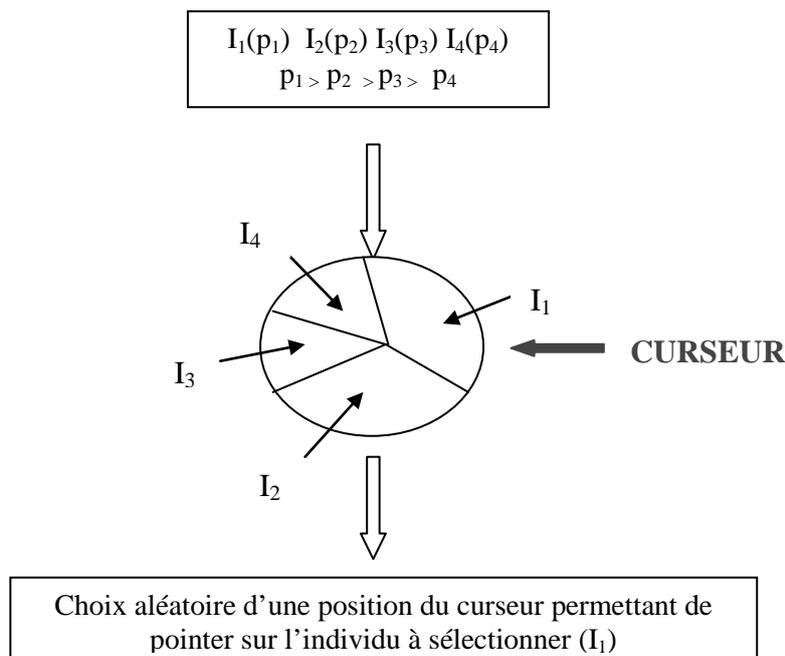


Figure IV.3 : Sélection d'un individu par la roue biaisée individus distincts

IV.5.6.2. Les croisements

Une fois deux parents sélectionnés, ils seront croisés, c'est-à-dire que certaines de leurs caractéristiques vont être échangées pour obtenir un enfant. Différents types de croisement peuvent alors être utilisés.

a). Le croisement uniforme

A partir de deux parents un enfant est créé, constitué de gènes provenant aléatoirement de l'un ou l'autre des parents et ce sur la totalité du chromosome. Pour sélectionner le parent qui fournira un gène donné, un nombre aléatoire compris entre 0

et 1 est tiré : en fonction de sa valeur par rapport à 0,5, l'enfant héritera du gène de l'un ou de l'autre des parents (exemple figure IV.4). Un deuxième enfant est aussi créé.

b). Le croisement à une ou deux coupures

Après avoir été choisi, chaque parent va être scindé en deux ou trois parties puis les deux parents vont échanger entre eux certaines de ces parties. Dans le cas d'un croisement à une coupure, une position est choisie aléatoirement sur les chromosomes qui échangent leurs deux extrémités.

Les croisements à 2 coupures divisent les chromosomes en 3 parties (figure IV.4). L'enfant sera le résultat de l'échange des parties centrales. Les échanges se font suivant une certaine probabilité α , grâce au tirage d'un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Si ce nombre est supérieur à α , l'échange a bien lieu.

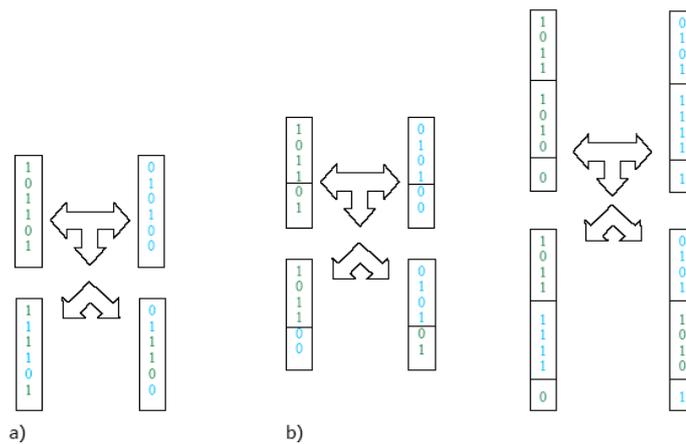


Figure IV.4 : Croisement : (a) uniforme ; (b) par une ou deux coupures

IV.5.6.3. La mutation

La mutation est un opérateur qui permet de changer la valeur d'un gène, choisi aléatoirement, et ce avec une certaine probabilité. Si le ième individu est sélectionné pour une mutation alors la valeur d'un de ses gènes sera transformée suivant une probabilité p. Cette transformation correspond le plus souvent au passage de 0 à 1 ou de 1 à 0 pour un codage binaire et un tirage aléatoire d'une valeur continue dans un intervalle donné pour un codage réel.

La mutation joue un rôle primordial dans la convergence d'un algorithme génétique. En effet au cours des itérations, les populations tendent à s'homogénéiser, c'est-à-dire à rassembler des individus très similaires. Ceci a pour effet d'engager rapidement l'algorithme dans une direction de recherche bien précise et de le faire échouer sur un optimum local. Nous observons alors un appauvrissement du génome de la population

complète et une parfaite incapacité à explorer la totalité de l'espace de recherche. La mutation permet de changer brusquement certains individus (figure IV.5) et ainsi d'explorer de nouvelles directions dans l'espace de recherche et ceci indépendamment du processus « déterminé » de sélection et de croisement.

Une matrice des distances entre chaque individu est ainsi créée au cours de l'optimisation. Lorsque plus de x% (choix expert qui dépend de la taille de la population, un bon chiffre est 10%) d'individus se trouve à proximité (distance minimale à définir en fonction du domaine d'étude et de la forme de la fonction objectif), la mutation s'impose pour un de ces individus.

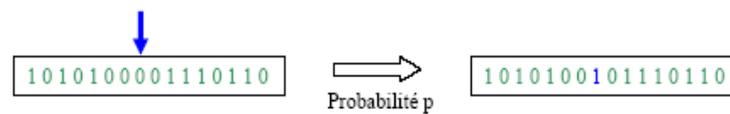


Figure IV.5 : Mutation aléatoire d'un gène codé sous forme binaire

IV.5.7. Techniques avancées

IV.5.7.1. Recherche multi-objectif

Dans certain cas, les individus ont des critères d'évaluation multiples. Donc, d'une part, on a besoin d'utiliser une fonction d'évaluation multi-objectif et, d'autre part, on a besoin d'une technique avancée de sélection [Tamine, Boughanem, 2001]. Le problème de la sélection est dû aux valeurs retournées par la fonction d'adaptation multicritères. Puisque la fonction retourne plusieurs valeurs d'évaluation pour un seul individu, comment décider qu'un individu est meilleur qu'un autre. Une solution possible pour ce problème consiste à introduire une valeur seuil : un individu est meilleur qu'un autre si le nombre des valeurs contenues dans son vecteur d'adaptation qui sont supérieures aux valeurs correspondantes dans l'autre individu dépasse un certain seuil.

IV.5.7.2. Diploïdie et dominance

Une cellule biologique est diploïde (par opposition à haploïde) si les chromosomes qu'elle contient sont présents par paires. Par exemple l'être humain possède 23 paires, chaque paire contient un chromosome issu du père et un chromosome issu de la mère. Ces chromosomes contiennent les mêmes gènes mais n'ont pas forcément les mêmes valeurs. Le problème est de déterminer la valeur que va exprimer le gène qui a deux valeurs différentes (une valeur dans chaque chromosome). Dans la nature pour déterminer, pour chaque gène, l'allèle qui va s'exprimer on définit la notion de

dominance. Un allèle est dite dominant s'il s'exprime automatiquement, quelque soit sa valeur sur l'autre chromosome. Pour intégrer la notion de diploïdie et dominance aux algorithmes génétiques, on code chaque individu par une paire de chromosomes construite sur trois valeurs (-1,0,1) telle qu'on définit la relation de dominance : $-1 < 0 < 1$. Les opérations génétiques (croisement, mutation et sélection) ne se font pas entre individus mais entre chromosomes homologues d'un seul individu. La reproduction donne naissance à un enfant qui possède un chromosome issu du premier parent et un chromosome issu du deuxième parent.

IV.5.7.3. Parallélisme

Le but principal de la parallélisation est de réduire le temps de calcul. Il existe deux méthodes utilisées pour la parallélisation des algorithmes génétiques [Chouchani, Imed, 2010] : La première consiste à diviser la population de taille J_i en sous-populations de taille N ($N < J_i$) traitées chacune sur une machine; La seconde maintient la population totale sur une seule machine, et les autres machines sont utilisées pour calculer la fonction d'évaluation des individus en même temps

IV.5.8. Convergence des algorithmes génétiques

La convergence des algorithmes génétiques dépend fortement des paramètres suivants :

- La taille de la population : Si une trop petite taille ne permet pas d'échantillonner suffisamment l'espace de recherche pour assurer un optimum global, une taille trop importante peut rendre difficile la convergence sur un nombre raisonnable de générations.
- Le type de croisement : La littérature rapporte des résultats satisfaisants sur l'utilisation du croisement uniforme, ou du croisement à une ou deux coupures. Pourtant il faut souligner que le croisement uniforme n'est préférable que dans le cas de tailles de populations faibles, car il permet de maintenir une bonne diversité et d'éviter une convergence prématurée.
- Le taux de mutation : Un taux de mutation trop important peut ralentir la convergence de la population. En effet, la modification presque systématique d'un bit sur un chromosome diminue l'efficacité de la sélection et des croisements.

Les algorithmes génétiques nécessitent un réglage de ces paramètres, ce qui ne peut être effectué que par essais successifs. Cette lourdeur vient se rajouter aux temps de calculs nécessaires à l'évaluation des performances dans chaque population.

Pourtant les algorithmes génétiques restent un outil très puissant pour la gestion de problèmes à fonctions discontinues ou à variables discrètes. Le problème des temps de calculs prohibitifs des algorithmes génétiques peut aussi être surmonté par l'utilisation du calcul parallèle qui redistribue les calculs de performances d'une population entre plusieurs ordinateurs. La valeur de la performance de chaque individu est en effet un calcul indépendant des autres donc pouvant être distribué sans aucun problème.

IV.5.9. Critère d'arrêt

Il n'existe malheureusement pas de critères d'arrêt de type déterministe pour des méthodes stochastiques.

Certains auteurs utilisent souvent des critères basés sur leur expertise (nombre maximal d'itérations). Malheureusement, ce type de critère est purement fictif et peut donner de très mauvais résultats en fonction de la population initiale et de la vitesse d'exploration de l'espace par l'algorithme génétique.

Voici les critères les plus simples et les plus robustes cités dans la littérature :

- Le nombre de générations sans amélioration de la fonction objectif
- Un taux minimum qu'on désire atteindre d'adaptation de la population au problème
- Un certain temps de calcul à ne pas dépasser
- Une combinaison de ces trois points

IV.5.10. Applications des Algorithmes Génétiques en génie chimique

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

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

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

Dans le domaine de chimie et de génie des procédés, nous allons nous intéresser principalement à l'application des AG dans quatre domaines : la résolution numérique,

le contrôle des processus, la modélisation et l'optimisation. L'aspect commun est l'utilisation des AG comme un simple algorithme de calcul [Graham et al, 2004].

A l'inverse des méthodes conventionnelles de résolutions numériques de type gradient, les AG ne sont pas fondés sur une approche analytique mais sur une approche itérative et heuristique. De là, leur utilisation nécessite peu d'informations :

- Espace de recherche possible
- Critère d'efficacité

Les chercheurs et les spécialistes dans le domaine de l'ingénierie ont très tôt exposé le potentiel de leur utilisation comme outil de résolution numérique. Il s'en est suivi, depuis le début des années 2000, une liste importante d'articles sur le sujet comparant les AG à d'autres méthodes de résolution numérique, [Olinsky et al., 2004], [Jin, 2010], [Chieng et Noorhaniza, 2014], [Belghit, Lahiouel et Albahri, 2018]. Toutes ces comparaisons concluent à l'efficacité des AG : selon la nature du problème, les AG dominent ou s'imposent légèrement par rapport aux autres méthodes.

La complexité des problèmes en génie des procédés ne cessant de se développer, c'est donc tout naturel que les chimistes ont importé ces algorithmes dans leur domaine. Roy et Johnston en (2003), ont montré la potentialité des AG pour résoudre numériquement certains problèmes difficiles d'optimisation des discontinuités. M. Urselmann et S. Engell (2014) ont proposé d'utiliser une version dite « hybride » des AG afin d'améliorer, entre autre, les résultats. Cet AG hybride se distingue par :

- l'ajout d'une méthode classique (mathématique) ou une méthode d'intelligence artificielle (logique floue et réseaux neuronaux), ce qui permet d'améliorer l'efficacité des opérateurs génétiques,
- une évolution dynamique de l'espace de recherche, ce qui doit permettre d'accélérer la convergence vers la solution optimale,
- une meilleure prise en compte des contraintes entre les variables, ce qui doit permettre de réduire la dimension de l'espace de recherche.

Dans une même logique, Cox et al (2004) proposent d'utiliser les algorithmes génétiques à des réseaux 3D cubiques et de type diamant et à des modèles protéiques plus sophistiqués. Et également l'utilisation des AG pour trouver des voies de repliement à faible énergie, de sorte que l'on puisse obtenir des informations sur la dynamique de repliement, ainsi que sur les conformations de pliage préférées.

IV.6. Démarche de l'optimisation par les algorithmes génétiques

Nous commencerons ici par exposer les paramètres de configuration utilisés pour l'optimisation par AG. Nous décrivons ensuite la démarche appliquée pour l'optimisation des coefficients de notre modèle pour chaque propriété ainsi que la procédure.

IV.6.1. Procédure d'application de l'algorithme génétique

Notre objectif est d'optimiser les coefficients de l'équation (IV.2) pour chaque propriété donnée en développant un programme AG à code réel qui optimise les coefficients d'équation. Cela varie d'une propriété à l'autre et dépend des paramètres d'entrée. A cet effet, nous avons proposé une gamme de valeurs admises pour des coefficients d'équation (IV.2) comme indiqué dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Valeurs admises d'espace de recherche pour les coefficients de l'équation (IV.2)

(θ_1, θ_2)		(T_b, SG)												
Coefficients	a		b		c		d		e		f		g	
interval	x_{min}	x_{max}	x_{min}	x_{max}	x_{min}	x_{max}	x_{min}	x_{max}	x_{min}	x_{max}	x_{min}	x_{max}	x_{min}	x_{max}
T_c	-5	5	-2	2	0	500	-5	5	-2	2	-2	2	-10	10
p_c	-1	1	-2	2	0	200	0	1	-5	5	-2	2	-2	2
V_c	-1	1	-2	2	0	200	0	1	-5	5	-2	2	-2	2
ΔH^{vap}	0	1	0	1	-5	5	-2	2	-1	1	-1	1	-1	1

Ce choix a été guidé par une estimation des valeurs des coefficients utilisant les graphiques de la figure IV.1 ainsi que par plusieurs tâtonnements des autres espaces de recherches possibles.

IV.6.2. Paramètres de configuration des AG

Les paramètres utilisés pour l'optimisation des coefficients de notre modèle sont résumés dans le Tableau IV.4. Les calculs d'optimisation par AG sont effectués sur un cluster informatique. Il est composé d'unités de calcul autonomes (un ordinateur principal et 4 processeurs) qui sont reliées entre elles à l'aide d'un réseau de communication. Dans le cadre de l'optimisation par AG, les différentes unités servent à l'optimisation des coefficients du modèle pour chaque propriété étudiée qui sont souvent les plus chronophages. Par conséquent, le temps de calcul n'est pas très important. Ainsi, une population de 50000 individus a pu être utilisée. Cette population de taille importante permet une meilleure exploration de l'espace de recherche des solutions potentielles.

IV.6.2.1. Codage des paramètres

Afin d'adapter les AG à un problème d'optimisation, deux étapes sont à définir : le codage du problème pour qu'il puisse être résolu par AG et la fonction d'évaluation de l'adaptation des individus « fitness ». Dans le cadre de l'optimisation des paramètres de notre modèle, pour résoudre le problème nous avons choisi de coder les valeurs des coefficients du modèle en codage réel. Le chromosome de chaque individu est une chaîne de bits où chaque bit représente un paramètre de l'équation (IV.2). C'est-à-dire que les valeurs des chromosomes « individus » de notre matrice « population » prendront des valeurs réelles qui appartiennent à l'espace de recherche défini dans le tableau IV.3, parce qu'il peut être difficile d'adapter le binaire à certains problèmes (comme c'est le cas de notre problème).

La représentation binaire traditionnelle utilisée pour les algorithmes génétiques crée des problèmes pour l'optimisation de grandes dimensions à haute précision numérique. Par exemple, avec 100 variables appartenant au domaine $[-500; 500]$ et dont une précision de 6 chiffres après la virgule est requise, la taille du chromosome est 3000. Cela, en retour, génère un espace de recherche d'environ 10^{1000} . Pour de tels problèmes, les algorithmes génétiques basés sur des représentations binaires ont de faibles performances. La distance de Hamming entre deux nombres réels proches peut être grande (exemple : 0111 qui vaut 7 et 1000 qui vaut 8, la distance est de 4). Ce qui crée bien souvent une convergence mais non l'obtention de la valeur optimale (la distance de Hamming entre deux chaînes de bits est le nombre de bits qui diffèrent de l'une à l'autre. Ainsi entre 01100101 et 00101100 la distance de Hamming vaut 3). Suivant le problème, la résolution de l'algorithme peut être coûteuse en temps. Le croisement et la mutation peuvent être inadaptés (création d'individus n'appartenant pas à l'espace de recherche).

Une des améliorations majeures consiste alors à se servir de nombres réels directement. Les résultats donnés par Michalewicz (1992) et Michalewicz et al. (1994) montrent que la représentation binaire aboutit souvent à une moins bonne précision et que, en règle générale le gain en termes de temps de calcul est positif. La conclusion à laquelle on arrive est qu'une représentation plus naturelle du problème offre des solutions plus efficaces.

En utilisant le codage réel, notre individu n'est alors plus qu'un chiffre à valeurs réelles dans l'espace des valeurs permises, l'opérateur de sélection reste identique à celui de la roue de loterie biaisée ou du tournoi.

IV.6.2.2. Formation du chromosome

La première étape de l'optimisation en utilisant l'algorithme génétique est la formation du chromosome. Il est choisi de traiter directement les coefficients des constantes de corrélation proposées a-g. Comme le montre la Figure IV.6, le chromosome est une chaîne de bits codés réels. Le chromosome est divisé en gènes où chaque gène est la vraie représentation codée des coefficients de l'équation IV.2. L'ensemble des gènes codés réels pour tous les coefficients constitue le chromosome qui est une corrélation suggérée une propriété à étudier. La figure IV.6 représente un chromosome pour une corrélation de prédiction. Les bits représentent le code réel du coefficient présenté dans le tableau IV.3.

-2,004	1,798	60,28	0,5895	-3	1,6443	0,8081
--------	-------	-------	--------	----	--------	--------

Figure IV.6 : Chromosome (individu) pour une corrélation de prédiction.

IV.6.2.3. Création de la population initiale

La population initiale est une matrice appelée POP(0), le nombre de colonnes de cette matrice est "m" et le nombre de lignes est "n", donc la taille de la matrice est "m × n", de sorte que "n" est la taille de population et "m" est le nombre de coefficients de l'équation IV.2. Initialement la matrice est vide, il faut générer des valeurs qui appartiennent à l'espace de recherche définie dans le tableau IV.3. Pour cela, on fait appel à partir de notre programme principal à un sous programme (*genererpop*) qui va générer ces valeurs. Par exemple, si nous voulons générer une population pour la prédiction de la température critique T_c à partir de l'équation IV.2 avec 7 coefficients ($-5 < a < 5$, $-2 < b < 2$, $0 < c < 500$, $-5 < d < 5$, $-2 < e < 2$, $-2 < f < 2$ et $-10 < g < 10$) et de taille égale $n = 6$, la population générée POP (0) est montrée dans la Figure IV.7, ci-dessous. La population formée est évaluée par un facteur de puissance appelé (fitness) qui est utilisé pour juger de la proximité d'une solution proposée à la solution optimale.

0,008	-2,435	100,58	1,754	-0,812	1,364	0,111
1,1214	3,548	93,248	0,987	-1,345	2	0,822
1,344	0,228	43,689	-1,565	0,624	-1,711	0,004
0,853	-1,591	167,214	0,001	-0,616	-0,861	1,354
-0,294	2,489	82,916	1,845	-1,884	-1,656	0,447
0,668	0,812	58,337	-1,492	-0,134	1,486	-1,008

Figure IV.7 Exemple d'une population générée

IV.6.2.4. Fonction de fitness

La fonction de fitness sera l'inverse de l'erreur maximale (E) de chaque ligne (chaque chromosome), c'est-à-dire chaque corrélation. Pour appeler le calcul de la fonction fitness, le programme principal appelle le sous-programme nommé "fitness". Le rôle de ce programme est de calculer la propriété de chaque substance en utilisant le modèle proposé et les paramètres d'entrée pour chaque substance dans la base de données. Le programme calcule la propriété à partir du modèle en utilisant les valeurs de variables (paramètres d'entrée) de la base de données et compare la propriété calculée avec la valeur expérimentale de la propriété dans la base de données.

$$E_i = 100 \times \frac{|\theta_{ical} - \theta_{iexp}|}{\theta_{iexp}} \quad (IV.6)$$

Pour une ligne donnée (corrélation), notre modèle effectue autant de calculs que la taille du vecteur E de notre base de données :

$$f_j = \max(E_1 E_2 E_3 \dots \dots E_i) \quad (IV.7)$$

Nous aurons, pour chaque ligne (corrélation), une erreur maximale pour la corrélation proposée. Par exemple, pour toute ligne, si nous avons une base de données de "i" valeurs de θ correspondant à la valeur "i" de θ_1 par θ_2 , nous prenons la valeur de fitness qui est la valeurs F_j , donc la valeur de fitness de cette ligne sera égale à :

$$F_j = \frac{1}{f_j} \quad (IV.8)$$

Ainsi, pour chaque corrélation (ligne), nous avons une valeur de fitness. Enfin, les valeurs de cette aptitude seront introduites dans un vecteur.

IV.6.2.5. Méthode de sélection du chromosome parent

L'opérateur de sélection est le premier opérateur génétique exécuté par le programme principal qui appelle un sous-programme (sélection). Celui-ci choisit les meilleurs individus pour les deux autres opérateurs qui vont suivre, c'est-à-dire le responsable de la détermination des chromosomes qui seront autorisés à s'accoupler et produire de nouvelles solutions, avec des meilleures valeurs de fitness. La méthode de sélection Roulette Wheel [Chambers, 2000] est utilisée dans ce travail. Dans cette méthode, chaque chromosome X_i est affecté d'une valeur de fitness $F(X_i)$ et on calcule en premier lieu deux probabilités « p » et « q » qui sont définies par les fonctions suivantes avec i le numéro d'indice de la ligne et n la taille de la population.

$$p(X_i) = \frac{F(X_i)}{\sum_{j=1}^n F(X_j)} \quad (IV.8)$$

$$q(X_i) = \sum_{j=1}^i p(X_j) \quad (IV.9)$$

Le résultat de ces deux probabilités est reporté sur deux vecteurs que l'on appelle p_s et q_s ensuite nous générons un vecteur r_s de taille égale à la taille de la population (pop) choisie. Ce vecteur est constitué d'éléments entre « 0 et 1 ». Chaque élément de ce vecteur va être borné par les probabilités q que nous avons reportées sur le vecteur q_s . Le programme choisit l'indice de la borne supérieur et copie la ligne de la pop qui correspond à cet indice (c'est la ligne choisie), sur la ligne qui correspond à l'indice de l'élément du vecteur r_s borné (c'est la ligne qui va disparaître), cette opération s'exécute seulement si la fitness de la ligne choisie est inférieure à celle qui va disparaître, sinon il va choisir la borne supérieur suivante.

IV.6.2.6. Croisement et mutation

Dans la présente étude, nous avons utilisé les techniques de croisement à point unique (Figure IV.8) et de mutation uniforme parce qu'elles sont recommandées, dans la littérature, pour les problèmes impliquant l'optimisation des équations [Sivanandam et Deepa, 2007]. Un taux de probabilité de croisement compris entre 0,6 et 1 a été également recommandé. Dans cette étude, nous avons utilisé un taux de 0,8 qui s'est révélé très efficace. La mutation est le dernier opérateur génétique qui fonctionne dans le programme principal et c'est une source puissante de diversité dans la population. C'est probablement l'opérateur le plus important puisque c'est celui qui change la génération. Un petit taux de mutation compris entre (0,001) et (0,01) a toujours été adopté [Chambers, 2000 ; Chieng et Noorhaniza, 2014].

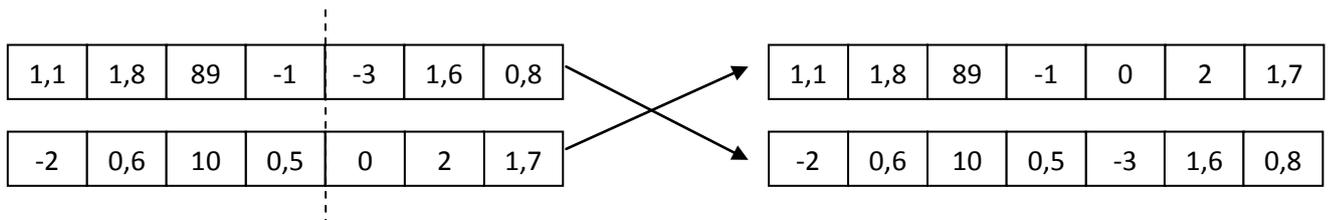


Figure IV.8 : Opération de croisement

L'opérateur de mutation exécute un sous-programme appelé « *mutation* » et choisit l'un des éléments de la matrice POP qui doit être transféré dans la zone de recherche définie auparavant. Dans ce sous-programme, nous sélectionnons d'abord tous les

éléments qui seront transférés. Ce choix est guidé par une probabilité de mutation (p_m) qui varie d'un problème à l'autre. Pour notre implémentation, nous l'avons fixé à 0,0033. Le tableau IV.4 montre les caractéristiques des opérateurs d'AG utilisés pour optimiser les coefficients du modèle proposé.

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

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

Après avoir sélectionné les éléments à muter, nous passons au stade de la mutation elle-même. Cette opération est très simple puisque nous connaissons maintenant la colonne et la ligne de l'élément à muter, donc nous transférons les valeurs sélectionnées vers d'autres valeurs dans la zone de recherche définie dans le tableau IV.3.

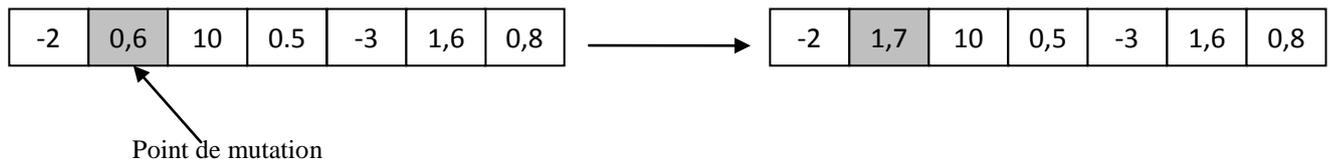


Figure IV.9 : Opération de mutation

IV.6.2.7. Test d'arrêt

Après avoir effectué toutes les opérations ci-dessus, nous obtenons une nouvelle génération d'individus. Le test d'arrêt est une simple vérification de la fitness. Pour chaque ligne de notre population, le programme identifie le vecteur de fitness maximum et s'il est supérieur à celui présélectionné réciproque de l'erreur (celui que nous voulons atteindre) le programme s'arrête et produit une ligne (chromosome représentant les coefficients de corrélation), et par conséquent exécute une autre routine qui applique le modèle résultant. Sinon, le programme répétera tous les calculs avec les mêmes opérateurs d'AG mais avec une matrice différente $pop(1)$ (une nouvelle génération). Afin d'améliorer les résultats, nous pouvons demander deux test d'arrêts, c'est-à-dire deux conditions pour terminer le programme ; l'erreur maximale et l'erreur moyenne.

IV.6.3. Description du programme

La figure IV.10 montre une représentation schématique de l'organigramme du programme. Le programme optimise les coefficients de la corrélation proposée (équation IV.2) pour une propriété donnée.

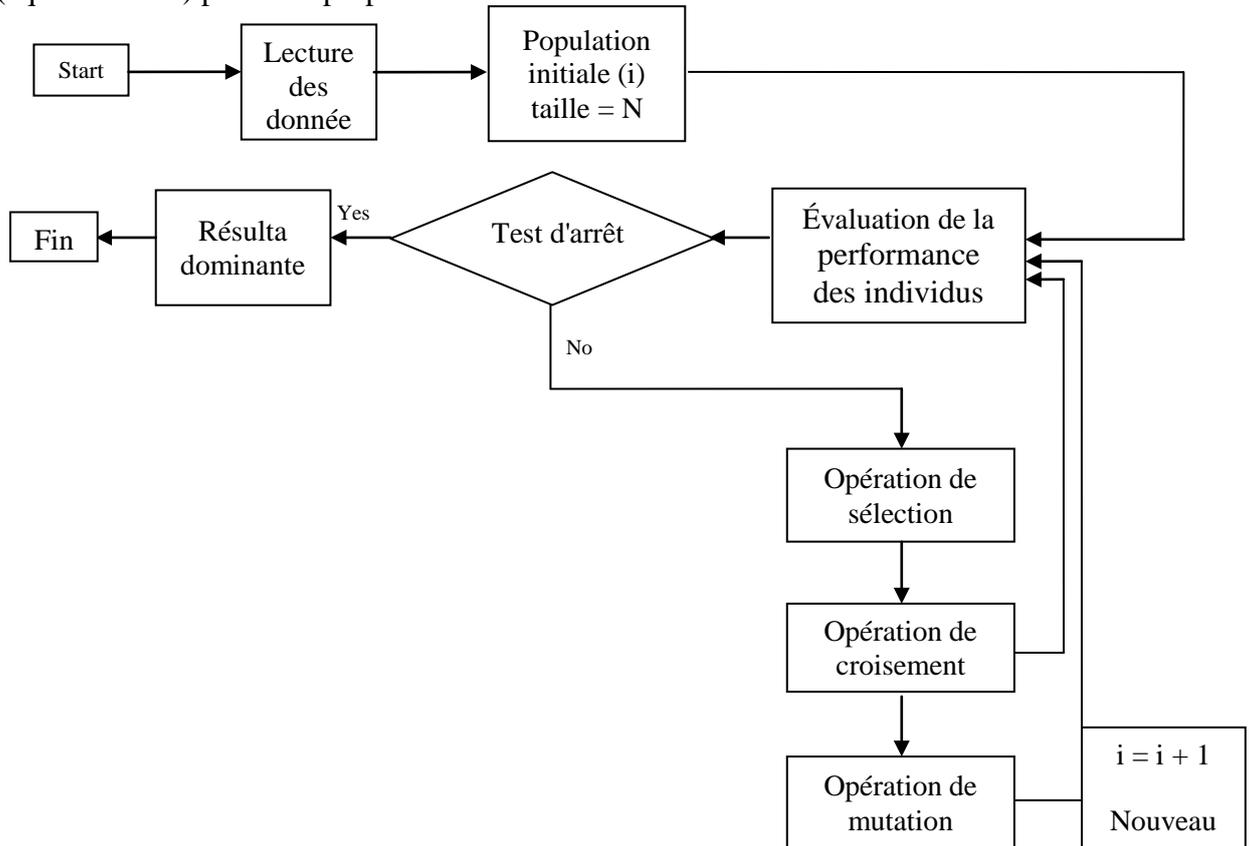


Figure IV.10 : Organigramme des différentes étapes du programme d'AG

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de traitement de la base de données et comment nous avons utilisé les algorithmes génétiques pour le développement de notre modèle, ainsi que les démarches de l'optimisation par les algorithmes génétiques

Ce chapitre a permis de faire un bilan sur les algorithmes génétiques et leurs approches métaheuristiques les plus répandues pour résoudre des problèmes difficiles d'optimisations et de recherche, et la richesse des applications dans le domaine du génie chimique. Leur efficacité est déterminée par les opérateurs génétiques qui sont utilisés et par la fonction d'évaluation. Une fonction d'évaluation multicritères permet d'augmenter les champs d'utilisation de ces approches génétiques. La possibilité d'utiliser le parallélisme dans l'exécution de ces algorithmes permet un gain important en temps d'exécution.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

V.1. Introduction	104
V.2. Bilan du développement du modèle de prédiction	104
V.3. La comparaison de modèles	105
V.4. Critères statistiques de la qualité de prédiction	106
V.5. Bilan de valorisation du modèle	107
V.6. Conclusions	119

V.1. Introduction

Nous avons utilisé un algorithme génétique (AG) à codage réel pour développer de nouvelles corrélations afin d'estimer l'enthalpie de vaporisation à température d'ébullition (ΔH^{vap}), la température critique (T_c), la pression critique (P_c) et le volume critique (V_c) pour les composés purs et les fractions pétrolières. Cette équation est une fonction à deux paramètres d'entrée ; la température d'ébullition (T_b) et la densité (SG), qui peuvent facilement être obtenus. De plus, afin d'améliorer la précision de la corrélation proposée, environ 80% de la banque de données disponible ont été utilisés pour développer les corrélations en utilisant l'optimisation et les 20% restants ont été utilisés pour les valider. Les résultats des corrélations proposées sont comparés à d'autres recommandées dans la littérature, et qui ont une large acceptation dans l'industrie pétrolière.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de notre nouveau modèle de prédiction développé en utilisant les algorithmes génétiques. Nous mettrons ici l'accent sur, essentiellement l'amélioration de la prédiction des propriétés qui est un point important de ce travail de thèse.

Nous allons essayer de montrer le potentiel de cette approche pour la prédiction des propriétés critiques et de l'enthalpie de vaporisation, appuyé par l'étude de comparaison entre notre modèle et les modèles les plus utilisés dans la littérature. Nous présenterons les améliorations obtenues pour toutes les propriétés.

V.2. Bilan du développement du modèle de prédiction

Dans ce travail, une nouvelle méthode empirique a été développée pour prédire les propriétés critiques et l'enthalpie de vaporisation des composés purs ainsi que les fractions pétrolières. Les valeurs optimisées pour les coefficients de l'Equation IV.2 sont indiqués dans le tableau V.1. Après avoir développé ces 4 corrélations généralisées, nous les avons comparées à des corrélations bien recommandées, dans la littérature par Riazi et Daubert (2005), Lee et Kesler (1975), Cavett (1962), et Twu (1984) pour prédire les propriétés critiques des composés purs et des fractions pétrolières. Pour l'enthalpie de vaporisation, nous comparons avec les corrélations de Riazi et Daubert, (1980), Vetere (1995), Morgan (2007) et Parhizgar, Dehghani et Eftekhari (2013).

Tableau V.1 : Valeurs optimisées pour les coefficients de l'Eq. (IV.2) pour estimer les propriétés critiques et l'enthalpie de vaporisation des composés purs et des FP

Modèle	$\theta = a \theta_1^b + c \theta_2^d + e \theta_1^f \theta_2^g$						
Paramètre d'entrée (θ_1, θ_2)	(T _b , SG)						
Coefficients	a	b	c	D	e	f	G
T _C	1,9192	0,9235	470,0089	3,7925	-1,7821	0,9524	9,3374
P _C	-0,2105	0,4942	139,8059	0,9438	-2,6766	0,5845	0,6736
V _C	0,3891	1,3730	34,5820	0,4927	-3,9289	0,9607	0,6176
ΔH^{vap}	0,2065	0,9265	0,6545	-0,9197	-0,5590	0,5806	-0,3265

V.3. La comparaison de modèles

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

V.4. Critères statistiques de la qualité de prédiction

Les critères statistiques qui sont calculés pour évaluer les performances de nos corrélations sont rappelées. La définition mathématique de l'écart relatif « relative deviation » (% RD), l'écart absolu moyen « average absolute error » (% AAE), la racine carrée de la moyenne des erreurs quadratiques « root mean square error » (RMSE), l'erreur d'écart-type « standard deviation error » (Std) et le coefficient de corrélation carré où le coefficient de détermination est un indicateur qui permet de juger la qualité d'une régression. Il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées, sa valeur est comprise entre 0 et 1. » « squared correlation coefficient » (R²), Le biais « average error » (AR), sont présentés comme suit:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le biais peut être calculé sur le lot d'étalonnage ou sur le lot de validation. Cependant, le biais calculé sur le lot d'étalonnage est très faible car les méthodes de

régression ont pour but de minimiser les résidus. Enfin, la racine carrée de la moyenne des erreurs quadratiques ou Root Mean Square Error (RMSE) est calculée pour estimer l'erreur de prédiction sur un lot d'échantillons

V.5. Bilan de valorisation du modèle

En utilisant toutes les données expérimentales compilées dans cette étude, des paramètres statistiques tels que l'erreur absolue moyenne (AAE %) et le coefficient de corrélation (R^2) pour toutes les méthodes ont été calculées pour les composés purs par famille chimique et pour les fractions pétrolières, comme indiqué dans le tableau V.2. qui montre que les nouvelles corrélations proposées dans ce travail sont plus précises que les autres modèles empiriques et ont un potentiel de calcul des propriétés critiques et de l'enthalpie de vaporisation des composés purs et des coupes pétrolières (voir les Figures 9 à 12). Par conséquent, la supériorité des nouvelles corrélations par rapport aux autres méthodes empiriques a été vérifiée pour les données expérimentales disponibles. Elles sont plus pratiques à utiliser, car elles nécessitent seulement la densité et le point d'ébullition comme paramètres d'entrée et peuvent en outre être appliqués à la fois pour les composés purs et les fractions pétrolières.

Pour une estimation réelle de l'applicabilité des corrélations développées pour prédire l'enthalpie de vaporisation et les propriétés critiques des composés purs, nous avons testé ces corrélations pour prédire les propriétés de certaines données indépendantes (environ 20% des données expérimentales compilées dans cette étude) qui ne sont pas utilisées dans la base de données d'AG pendant le développement des corrélations proposées. Nous remarquons que l'erreur absolue moyenne calculée AAE% pour le nouvel ensemble de données présenté dans le Tableau V.3 est comparable à celui du Tableau V.2, ce qui prouve la capacité prédictive des corrélations proposées pour les nouvelles données.

Le tableau V.4 présente les paramètres statistiques incluant les AAE% des nouvelles corrélations proposées pour toutes les données expérimentales compilées dans cette étude. Pour la température critique, la nouvelle corrélation a prédit avec succès plus de 40% des données expérimentales avec une AAE% inférieure à 2,5% et 92% des données avec une AAE% de moins de 5%. Pour l'enthalpie de vaporisation, la nouvelle corrélation a prédit avec succès plus de 84% des données expérimentales avec une AAE% de moins de 2,5% et 100% des données avec une AAE de moins de 5%. Pour la pression critique seulement 1,9% des données expérimentales ont été prédites avec une

AAE% supérieure à 10% par la nouvelle corrélation. Pour les autres propriétés, le Tableau V.4 montre les paramètres statistiques complets.

Les propriétés critiques et l'enthalpie de vaporisation prédites à partir de notre modèle comparées aux données expérimentales correspondantes sont présentées dans les Figures V.1 à V.8. Une alliance étroite de points autour de la ligne à 45° pour les données illustre une bonne corrélation et la capacité des nouveaux modèles à caractériser les composés purs et les fractions pétrolières. On peut conclure qu'il existe un accord remarquable entre les données expérimentales de la littérature et les valeurs calculées par nos nouveaux modèles pour les propriétés critiques et l'enthalpie de vaporisation.

CHAPITRE V. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tableau V.2 : Erreurs absolues moyennes (AAE%) entre les valeurs obtenues par les modèles développés et les valeurs de la base de données expérimentales fournies par TRC (2008) et DIPPR (2003) pour plusieurs familles de substances

Propriétés	Corrélation	Alkanes	Alkenes	Alkynes	Aromatiques	Naphthenes	Ester	Ether	Amine	Alcool	AAE%	R ²	FP
T _C	Riazi–Daubert	1,82	2,28	2,16	1,60	3,31	6,13	4,21	3,75	3,63	2,82	0,987	2,73
	Cavett	2,12	1,8	4,13	2,83	4,08	7,37	3,93	3,32	5,04	3,29	0,982	2,64
	Lee–Kesler	4,31	2,63	3,11	2,46	3,2	8,82	5,29	6,20	6,81	4,19	0,963	2,96
	Twu	4,45	4,36	6,13	7,60	6,17	12,46	9,64	9,05	9,43	6,81	0,942	3,37
	Proposed corr	2,97	2,42	2,72	2,50	1,89	3,65	3,87	3,90	4,86	2,91	0,982	2,13
P _C	Riazi–Daubert	6,11	6,24	8,09	5,17	8,15	13,32	14,35	15,42	16,56	8,64	0,945	9,75
	Cavett	7,03	6,74	8,93	5,09	12,55	24,54	16,64	20,40	19,04	11,06	0,923	10,24
	Lee–Kesler	15,07	15,29	10,59	9,35	14,68	30,32	17,43	24,76	21,53	16,38	0,920	22,19
	Twu	17,87	16,07	25,18	35,12	32,65	24,74	24,64	31,05	18,23	24,45	0,876	28,69
	Proposed corr	6,01	5,75	5,33	5,43	7,21	7,90	11,36	8,77	13,76	7,12	0,956	5,13
V _C	Riazi–Daubert	2,80	3,52	3,63	2,25	3,80	7,70	8,05	6,25	5,69	4,15	0,987	2,85
	Lee–Kesler	16,76	17,32	16,87	11,76	17,70	15,31	9,97	10,42	14,39	15,06	0,892	21,65
	Cavett	2,95	4,27	3,97	2,76	4,79	20,02	12,57	13,65	14,85	6,86	0,946	3,04
	Twu	18,22	17,98	21,31	12,96	22,21	31,25	23,7	19,3	21,25	19,61	0,878	22,50
	Proposed corr	2,90	2,23	3,03	2,51	2,78	5,6	4,98	6,03	3,85	3,31	0,983	1,42
ΔH^{vap}	Morgan	6,48	8,72	8,43	5,04	7,60	7,96	7,41	6,84	8,64	7,03	0,932	17,60
	Parhizgar et al	0,96	0,87	1,53	1,88	0,77	2,34	3,88	3,74	4,01	1,86	0,994	1,22
	Riazi–Daubert	2,54	2,79	3,89	5,78	3,71	7,85	7,34	6,11	8,42	4,8	0,992	5,31
	Vetere	1,37	2,90	6,27	4,24	2,78	3,85	3,68	3,07	3,79	2,98	0,986	5,52
	Proposed corr	1,24	0,93	1,62	1,64	0,74	1,49	1,48	1,50	1,49	1,31	0,997	0,89

CHAPITRE V. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tableau V.3 : Erreurs absolues moyennes (AAE%) entre les valeurs obtenues par les modèles développés et les valeurs de la base de données expérimentales indépendantes (ensemble de tests) fournies par TRC (2008) pour plusieurs familles d'hydrocarbures.

Hydrocarbon	Tb	SG	ΔH^{vap}	New	AAE%	Tc	New	AAE%	Pc	New	AAE%	Vc	New	AAE%
methyl ethyl ether	280,60	0,700	-	22,626	-	437,800	457,725	4,551	44,000	39,659	9,866	221,000	214,171	3,090
3-methyl-1-butene	293,20	0,627	23,94	23,265	2,810	453,200	439,400	3,050	35,500	32,430	8,650	292,000	286,140	2,010
2-methylbutane	300,99	0,619	24,69	23,913	3,140	460,390	445,000	3,340	33,810	30,950	8,470	308,300	308,690	0,130
2-methyl-1.3-butadiene	307,20	0,681	25,80	24,950	3,294	484,000	478,353	1,167	38,500	34,956	9,205	276,000	280,744	1,719
Diethyl ether	307,60	0,713	26,52	25,210	4,939	466,700	493,439	5,729	36,400	37,371	2,666	280,000	260,365	7,012
methyl propyl ether	311,70	0,738	26,75	25,760	3,700	476,300	509,277	6,924	38,000	38,799	2,103	-	252,388	-
4-methyl-2-pentene.cis	329,60	0,669	-	26,928	-	490,000	497,849	1,602	30,400	31,472	3,527	360,000	338,901	5,861
2.3-Dimethyl butane	331,10	0,662	27,38	27,012	1,344	500,000	496,489	0,702	31,300	30,786	1,641	358,000	347,442	2,949
4-methyl-2-	331,70	0,669	-	27,125	-	493,000	500,173	1,455	30,400	31,235	2,748	360,000	343,743	4,516
2-methyl pentane	333,40	0,653	27,79	27,153	2,292	497,500	495,214	0,459	30,100	29,869	0,769	367,000	359,413	2,067
1-Hexene	336,63	0,673	28,28	27,611	2,370	504,030	507,400	0,680	31,430	30,990	1,400	350,000	352,110	0,600
Tetrahydrofuran	338,00	0,889	29,81	30,191	1,274	540,100	564,154	4,454	51,900	47,015	9,413	224,000	204,491	8,709
methyl ethyl sulfide	339,80	0,837	29,53	29,020	1,727	533,000	569,780	6,901	42,600	42,823	0,523	-	243,036	-
2-methyl-2-pentene	340,50	0,691	-	28,100	-	518,000	519,462	0,282	32,800	31,858	2,870	351,000	348,000	0,855
Trans-2-hexene	341,034	0,678	28,90	28,056	2,920	508,000	514,400	1,250	31,000	30,840	0,500	346,000	358,890	3,730
2-Hexene.cis	342,000	0,687	-	-	-	518,000	519,356	0,262	32,800	31,396	4,281	351,000	354,436	0,979
3-methyl-2-	343,600	0,698	-	-	-	521,000	525,909	0,942	32,900	32,018	2,681	350,000	350,004	0,001
methylcyclopentane	345,000	0,754	29,08	28,986	0,323	532,700	551,186	3,470	37,800	35,970	4,840	319,000	312,252	2,115
2.3-Dimethyl-2-butene	346,355	0,708	29,64	28,779	2,900	518,000	533,300	2,950	33,000	32,440	1,690	346,000	348,890	0,830
Benzene	353,206	0,879	30,76	30,542	0,700	562,160	578,100	2,840	48,980	44,250	9,670	259,000	240,910	6,980
Cyclohexane	353,875	0,779	30,00	29,982	0,060	553,500	569,300	2,860	40,730	36,710	9,870	308,000	313,990	1,940
3.3-Dimethylpentane	359,200	0,693	29,62	29,861	0,813	536,400	540,730	0,807	29,500	29,900	1,357	414,000	390,626	5,646
Tetrahydropyran	361,000	0,886	31,17	31,326	0,500	572,200	581,554	1,635	47,700	43,751	8,278	263,000	251,668	4,309
Triethylamine	362,500	0,728	31,01	30,435	1,812	535,000	559,067	4,499	30,300	32,031	5,713	389,000	371,476	4,505
2.3-Dimethylpentane	362,900	0,695	31,10	30,221	2,830	537,400	545,606	1,527	29,100	29,631	1,826	393,000	398,005	1,274

CHAPITRE V. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3-methylhexane	365,000	0,687	30,89	30,353	1,738	535,300	544,491	1,717	28,100	28,832	2,606	404,000	409,412	1,340
1-Heptene	366,789	0,697	31,09	30,560	1,580	537,300	550,700	2,490	28,360	29,340	3,460	405,000	405,890	0,220
methyl isopropyl ketone	367,500	0,803	32,35	31,431	2,840	553,400	589,673	6,555	38,500	36,847	4,295	310,000	326,019	5,167
N-heptane	371,600	0,684	30,74	30,944	0,664	540,300	550,418	1,873	27,400	27,900	1,823	432,000	428,114	0,899
methyl amyl ether	372,000	0,750	32,02	31,488	1,661	546,500	577,739	5,716	30,400	32,510	6,941	392,000	376,817	3,873
1.2-dimethyl	372,700	0,777		31,746	-	564,800	587,767	4,066	34,400	34,354	0,135	368,000	357,542	2,842
methylcyclohexane	374,100	0,774	31,27	31,857	1,877	572,200	588,236	2,803	34,700	33,975	2,091	368,000	363,091	1,334
Diethyl ketone	375,100	0,814	33,45	32,224	3,665	561,000	599,011	6,776	37,300	36,719	1,558	336,000	334,673	0,395
Toluene	383,762	0,867	33,18	33,386	0,620	591,800	604,900	2,210	41,060	39,450	3,920	316,000	313,630	0,750
2.3.3-Trimethylpentane	385,090	0,710	32,12	32,412	0,909	562,000	575,796	2,455	26,500	28,229	6,525	442,800	440,675	0,480
3.3-Dimethylhexane	385,100	0,710	32,31	32,414	0,322	562,000	575,823	2,460	26,500	28,231	6,532	443,000	440,667	0,527
2.3.3-Trimethylpentane	387,890	0,726	32,120	32,803	2,130	573,500	585,300	2,050	28,200	29,040	2,980	455,100	434,330	4,560
methyl isobutyl ketone	389,600	0,801	34,49	33,511	2,838	571,000	610,526	6,922	32,700	34,060	4,160	-	378,001	-
2-methylheptane	390,800	0,702	33,26	32,883	1,113	559,600	578,684	3,410	24,800	27,059	9,111	488,000	461,716	5,386
Cycloheptane	391,600	0,810	-	33,763	-	604,200	613,945	1,613	38,100	34,456	9,565	353,000	375,516	6,378
1.4-	392,500	0,763	32,56	33,515	2,930	587,700	603,396	2,671	29,700	31,071	4,615	-	415,518	-
1.Cis-4-	397,471	0,783	33,80	34,130	0,970	593,000	614,100	3,570	31,700	31,870	0,550	417,000	411,370	1,350
Ethylbenzene	409,300	0,867	35,57	35,828	0,725	617,200	624,883	1,245	36,000	36,309	0,859	374,000	370,816	0,851
1.3-Dimethylbenzene	412,253	0,864	36,40	36,093	0,840	617,050	628,200	1,800	35,360	35,760	1,120	376,000	379,930	1,050
o-xylene	417,600	0,880	36,24	36,700	1,127	630,300	625,295	0,794	37,300	36,198	2,954	369,000	379,423	2,825
3.3-diethylpentane	419,320	0,753	35,10	35,975	2,490	610,200	627,800	2,890	27,600	27,420	0,660	496,000	490,790	1,050
n-Nonane	424,000	0,718	36,91	36,130	2,113	594,600	620,370	4,334	22,900	24,569	7,288	548,000	534,587	2,448
methyl amyl ketone	424,200	0,820	-	36,933	-	611,500	645,066	5,489	34,400	31,324	8,941	-	445,556	-
Isopropylbenzene	425,600	0,862	-	37,355	-	631,100	639,565	1,341	32,100	34,002	5,924	-	413,267	-
Iso-propylcyclohexane	427,700	0,802	37,81	37,136	1,782	640,000	647,158	1,118	28,300	29,716	5,004	-	469,841	-
N-propyl isovalerate	429,100	0,863	38,42	37,697	1,881	609,000	641,976	5,415	-	33,652	-	-	420,827	-
N-Propylcyclohexane	429,900	0,793	-	37,279	-	639,000	648,041	1,415	28,000	28,868	3,101	-	483,297	-
1.2.5-trimethylbenzene	437,900	0,865	-	38,558	-	637,300	648,096	1,694	31,300	32,743	4,612	-	440,476	-

CHAPITRE V. RÉSULTATS ET DISCUSSION

1-Ethyl-2-	438,303	0,881	38,90	38,697	0,520	647,200	640,000	1,110	32,900	33,740	2,560	427,000	427,990	0,230
1.3-decadiene	442,000	0,750	-	38,090	-	615,000	650,012	5,693	-	24,725	-	-	553,758	-
Tertbutylbenzene	442,300	0,867	39,80	38,988	2,040	660,000	650,615	1,422	29,600	32,358	9,316	-	449,536	-
Tert-butylcyclohexane	444,700	0,813	37,01	38,835	4,930	659,000	663,878	0,740	26,600	28,518	7,211	-	503,474	-
Isobutylbenzene	445,900	0,853	-	39,237	-	650,000	659,144	1,407	31,400	31,009	1,246	480,000	470,801	1,916
Sec-butylbenzene	446,500	0,862	40,42	39,357	2,629	664,000	656,196	1,175	29,400	31,533	7,255	-	464,335	-
sec-butylcyclohexane	452,500	0,813	40,07	39,579	1,225	669,000	671,110	0,315	26,700	27,642	3,527	-	523,735	-
n-butylbenzene	456,500	0,860	38,87	40,301	3,678	660,500	665,041	0,688	28,900	30,239	4,632	497,000	491,289	1,149
2-ethyl-1-hexanol	457,800	0,833	-	40,233	-	640,200	674,249	5,318	-	28,338	-	-	519,222	-
trans-decalin	460,500	0,870	41,14	40,754	0,938	687,100	663,041	3,502	31,400	30,426	3,102	-	492,391	-
n-undecane	469,100	0,740	-	40,570	-	638,800	674,913	5,653	19,700	21,234	7,785	660,000	638,247	3,296
1.2.3.5-	471,200	0,890	41,36	41,920	1,353	679,000	655,800	3,417	-	30,475	-	-	501,334	-
Pentylbenzene	478,170	0,859	41,20	42,370	2,850	678,800	682,800	0,590	25,900	27,700	6,950	537,000	548,260	2,100
Hexylbenzene	499,200	0,860	43,10	44,400	3,010	696,300	698,900	0,380	23,300	25,400	9,030	592,000	603,640	1,970
1-decanol	506,100	0,830	45,32	44,830	1,081	687,000	717,362	4,419	22,200	22,805	2,726	600,000	652,973	8,829
Heptylbenzene	519,200	0,857	45,20	46,290	2,410	712,300	716,900	0,650	21,100	22,980	8,930	647,000	662,640	2,420
Octylbenzene	537,600	0,857	46,90	48,060	2,470	726,900	731,700	0,660	19,000	20,990	10,460	702,000	715,210	1,880
hexadecane	569,000	0,814	-	50,717	-	742,200	777,889	4,809	14,000	15,254	8,959	867,000	857,081	1,144
Decylcyclohexane	570,739	0,819	50,38	50,930	1,090	747,700	778,000	4,060	14,000	15,360	9,690	857,000	856,630	0,040
Dodecylcyclopentane	584,400	0,816	52,59	52,210	0,720	754,400	791,180	4,880	12,800	13,820	7,960	922,000	902,640	2,100
Octadecane	589,860	0,783	54,48	52,440	3,750	745,200	801,720	7,580	11,400	11,530	1,110	1030,000	959,370	6,860
Tridecylcyclohexane	615,000	0,824	55,10	55,220	0,220	781,500	815,300	4,320	10,900	11,190	2,650	1022,000	990,990	3,030
Tetradecylcyclohexane	628,000	0,825	56,61	56,480	0,240	791,200	826,220	4,420	10,000	9,950	0,460	1077,000	1032,420	4,140
pentadecylcyclohexane	639,000	0,823	57,99	57,740	0,430	794,700	836,979	5,320	9,200	8,765	4,728	1058,000	1071,805	1,305
hexadecylcyclohexane	651,000	0,855	59,90	58,952	1,582	810,500	823,516	1,606	9,200	9,162	0,413	1142,000	1071,072	6,211

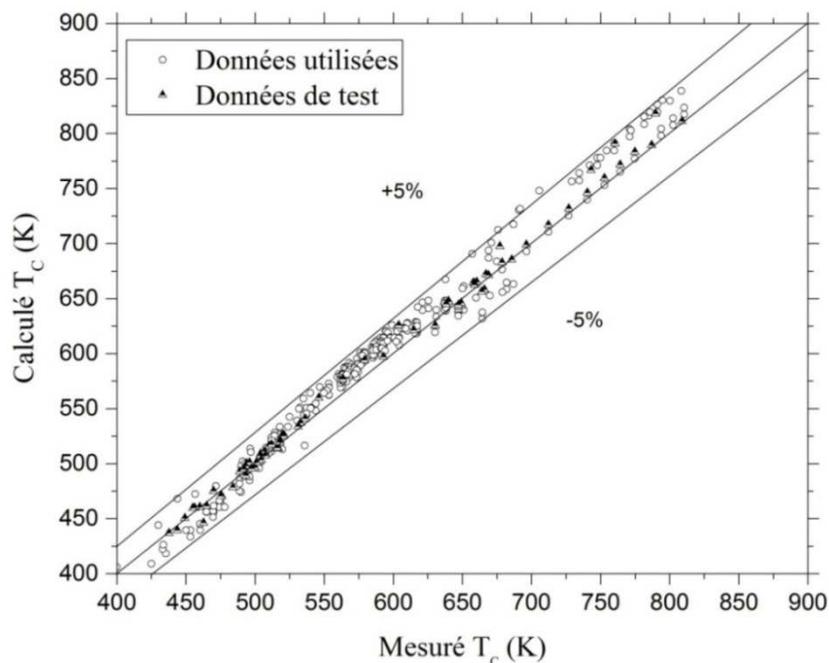


Figure V.1 : Température critique prédite par le nouveau modèle pour les composés purs par rapport aux valeurs expérimentales

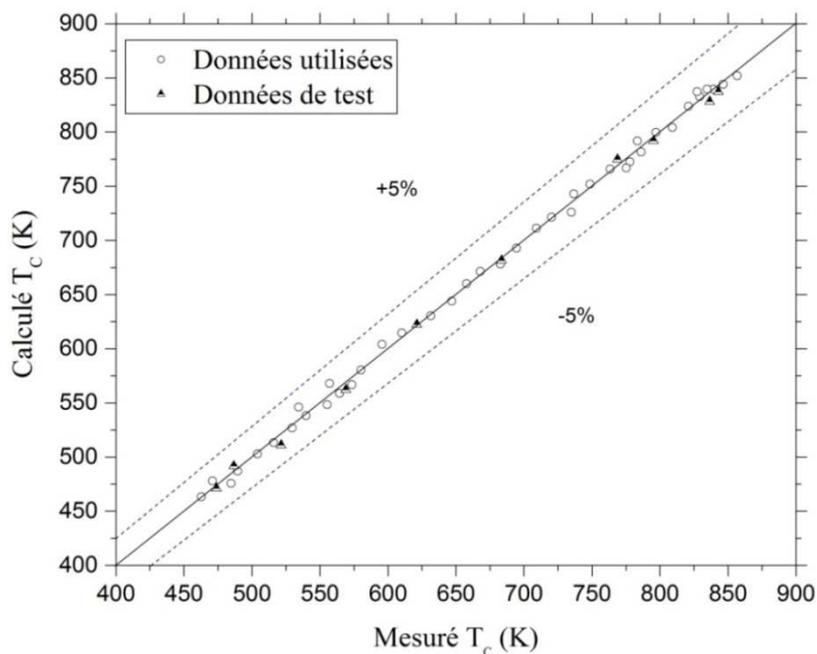


Figure V.2 : Température critique prédite par le nouveau modèle pour les fractions pétrolières par rapport aux valeurs expérimentales

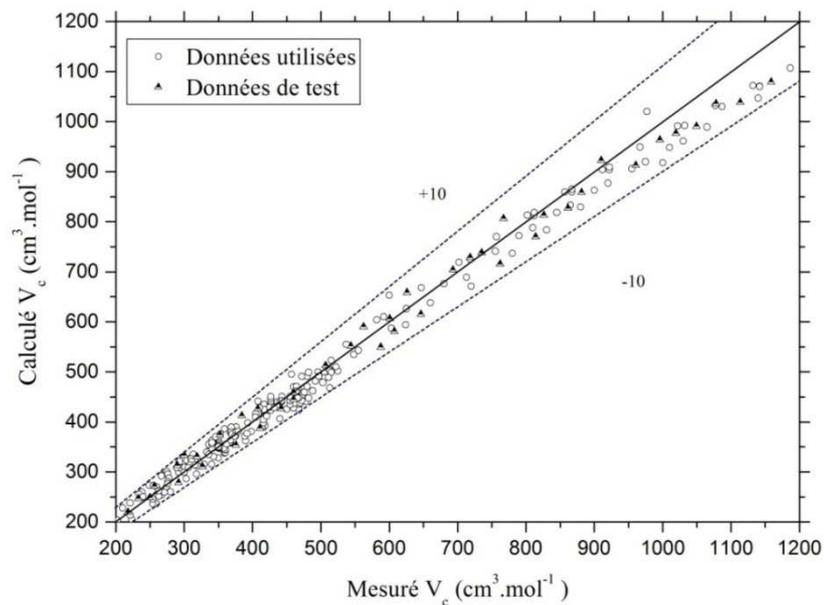


Figure V.3 : Volume critique prédit des composés purs du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales

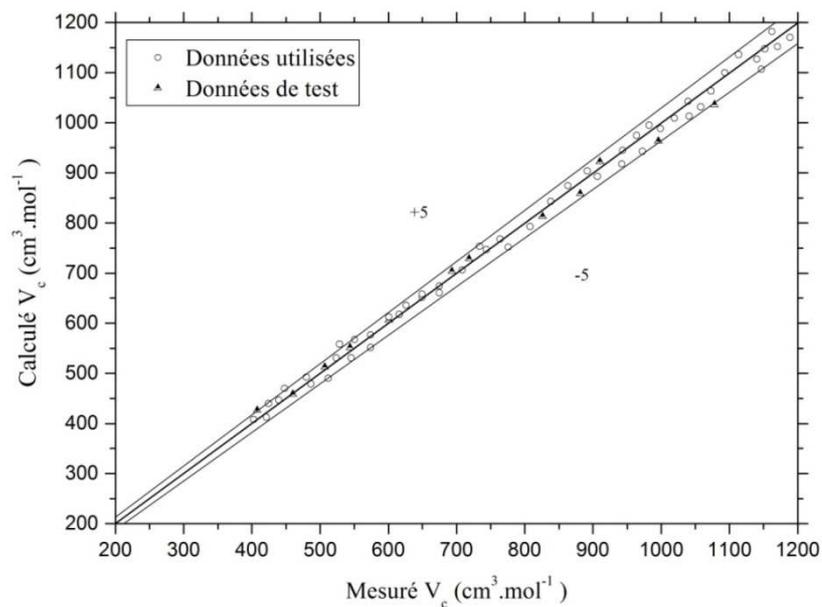


Figure V.4 : Volume critique prédit des fractions pétrolières du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales

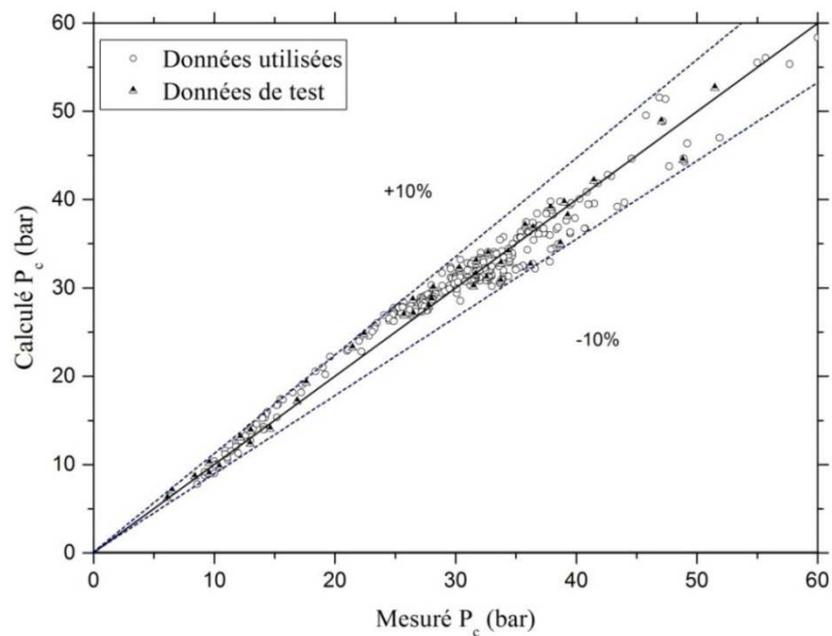


Figure V.5 : Pression critique prédite des composés purs du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales

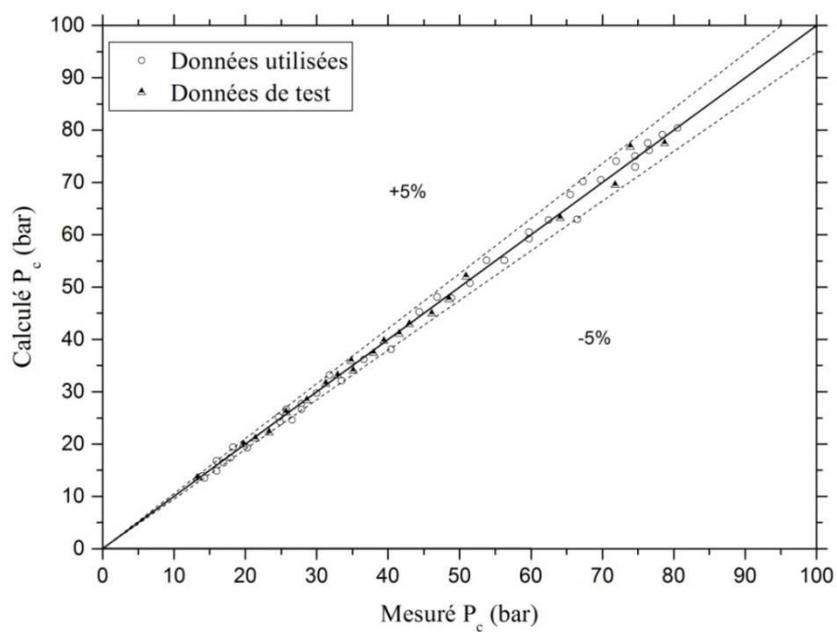


Figure V.6 : Pression critique prédite des fractions pétrolières du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales

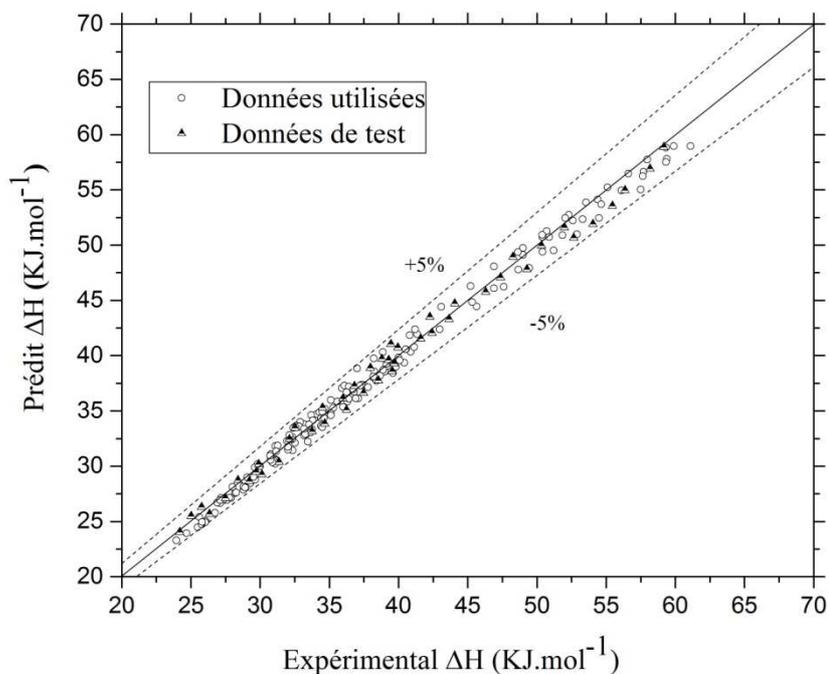


Figure V.7 : Enthalpie de vaporisation prédite des composés purs du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales

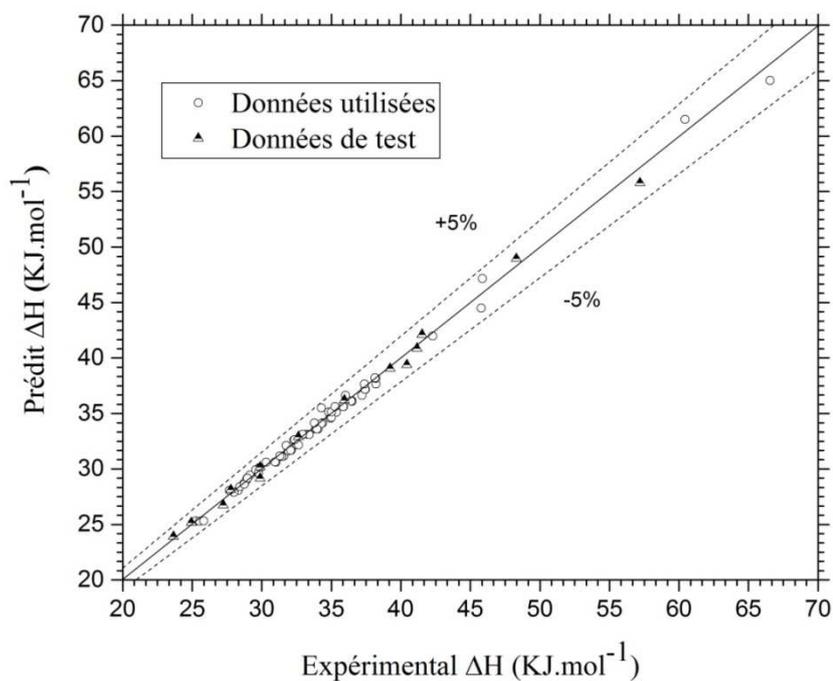


Figure V.8 : Enthalpie de vaporisation prédite des fractions pétrolières du nouveau modèle par rapport aux valeurs expérimentales

Tableau V.4 : Pourcentage des données pour lesquelles l'erreur absolue moyenne (AAE%) est inférieure ou égale aux valeurs fixes

Propriétés	≤1%	≤2.5%	≤5%	≤10%	>10%
Température critique	27%	41%	92%	100%	0%
Pressure critique	12.5%	22.6%	38%	98.1%	1.9%
Volume critique	32%	61%	79.3%	100%	0%
Enthalpie de vaporisation	49%	84.2%	100%	100%	0%

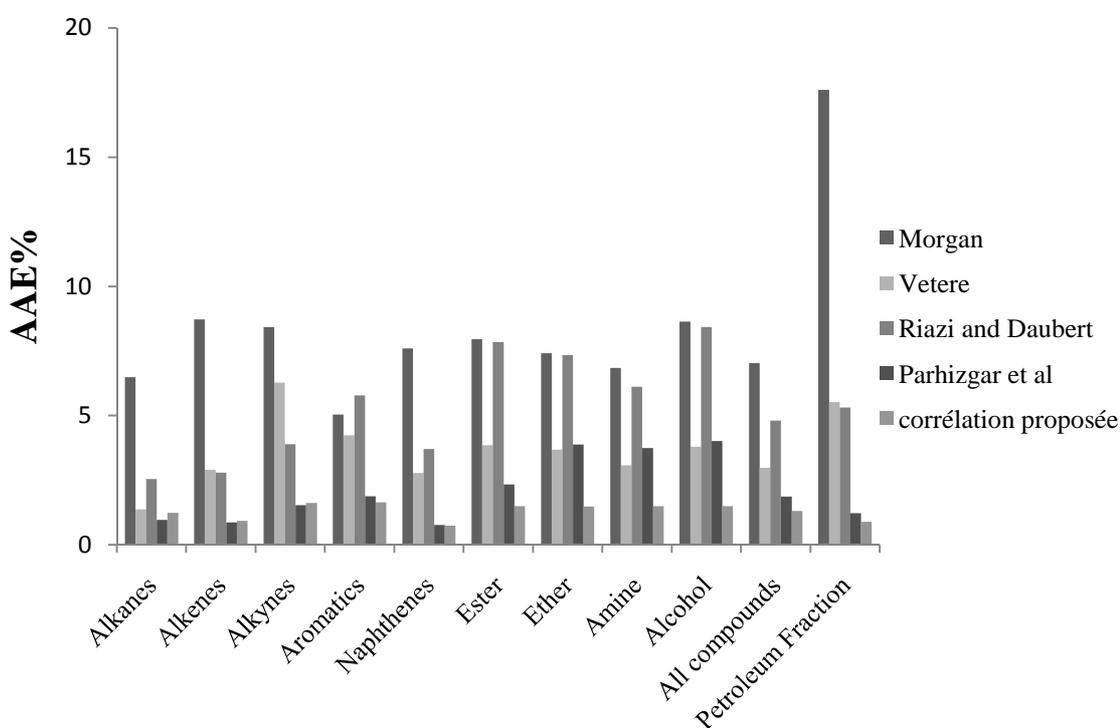


Figure V.9 : Comparaison de toutes les méthodes de prédiction de l'enthalpie de vaporisation pour divers types de composés et de fractions pétrolières.

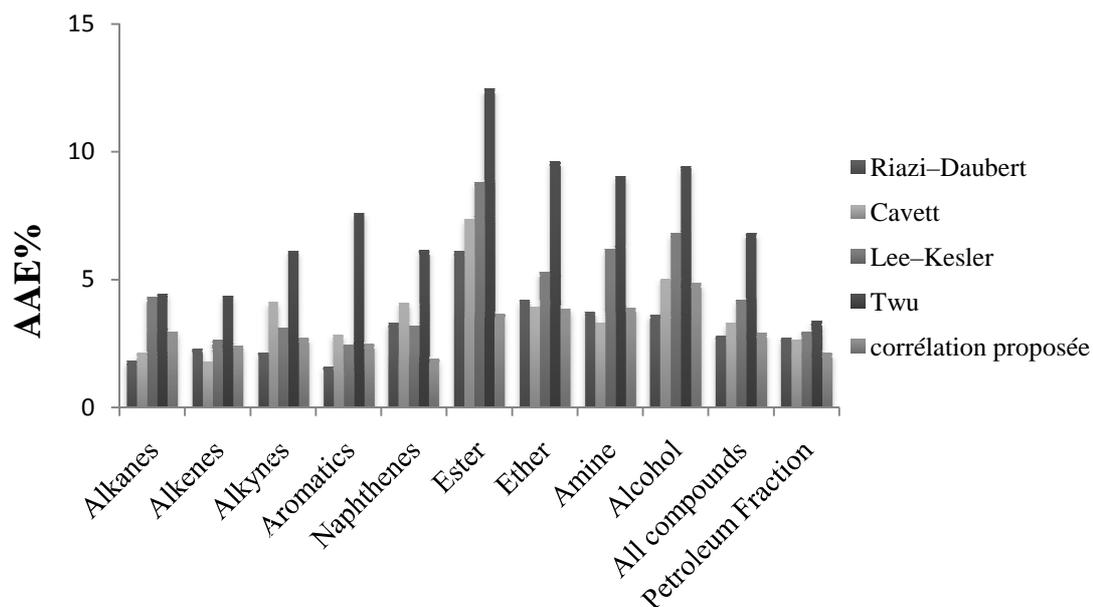


Figure V.10 : Comparaison de toutes les méthodes de prédiction de la température critique pour divers types de composés et de fractions pétrolières

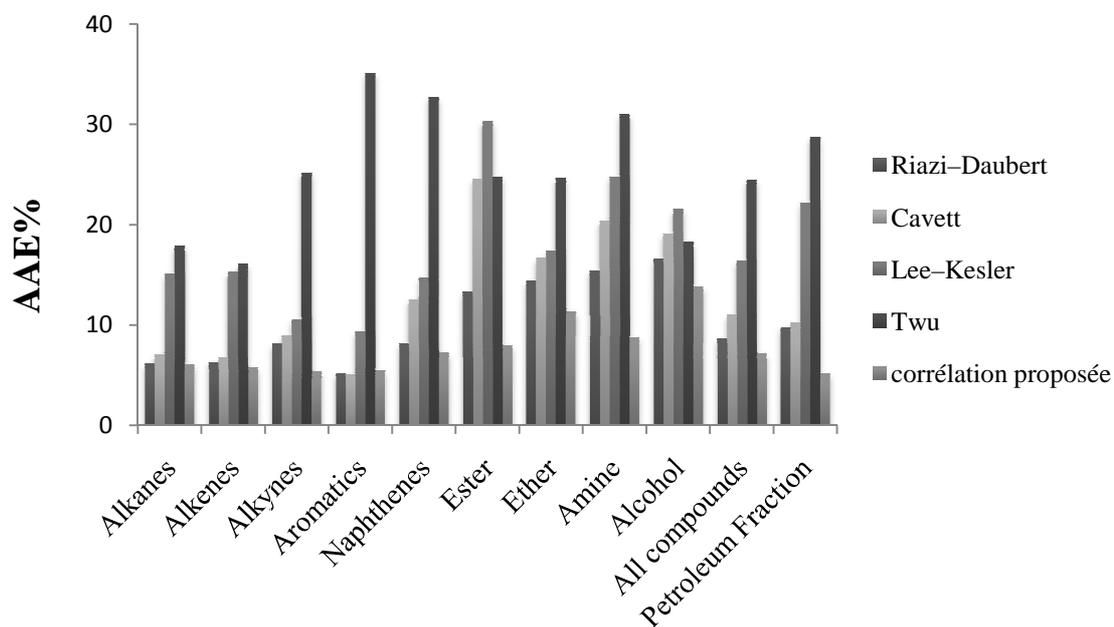


Figure V.11 : Comparaison de toutes les méthodes de prédiction de pression critique pour divers types de composés et de fractions pétrolières.

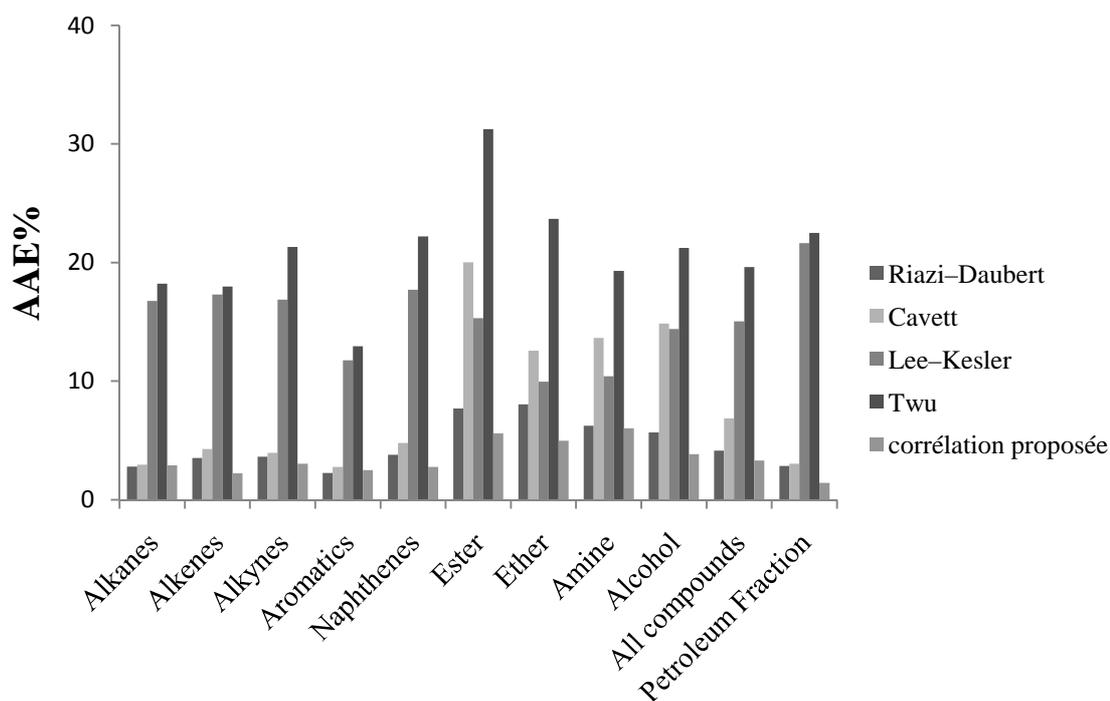


Figure V.12 : Comparaison de toutes les méthodes de prédiction du volume critique pour divers types de composés et de fractions pétrolières.

V.6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté notre nouveau modèle pour prédire les propriétés critiques et l'enthalpie de vaporisation pour les composés purs et les fractions pétrolières. Le modèle a donné de très bons résultats, réalisant ainsi l'objectif principal de ce travail qui est de fournir un modèle de calcul simple qui caractérise les composés purs ainsi que les fractions pétrolières en utilisant deux paramètres d'entrée qui peuvent être facilement obtenus, le point d'ébullition et la densité. La comparaison entre les corrélations proposées et les autres, existant dans la littérature montre que notre modèle est plus précis. Les résultats sont positivement comparables à ceux obtenus expérimentalement.

L'objectif de ce travail était de caractériser notre pétrole brut "sahara blend" et de trouver les différentes propriétés qui intéressent les exploitants (producteurs, transporteurs, raffineurs, etc.), ainsi que les utilisateurs.

Notre étude a comporté trois parties principales :

- ❖ La première expose d'une manière succincte, une description de cette matière première du point de vue d'origine ensuite l'exploitation pétrolière, et la composition chimique des pétroles, et aussi les techniques de séparation et de transformation (Distillation atmosphérique, Distillation TBP et Découpage du pétrole).
- ❖ La deuxième partie aborde les essais normalisés sur un mélange de trois bruts prélevés dans trois nouveaux champs pétroliers liés à la caractérisation du pétrole brut et ses fractions. Les résultats obtenus ont montré qu'il se classe parmi les pétroles légers, vu l'absence d'eau et de sédiments, et une faible teneur en soufre et en asphaltènes. Il est peu acide, les produits énergétiques présents dans ce pétrole possèdent une meilleure qualité de combustion. Les différentes méthodes de distillation présentées permettent de récupérer jusqu'à 94,75 % de volume (soit 93,17% de poids) de distillat.
- ❖ La troisième partie a été consacrée au développement d'un modèle empirique basé sur les algorithmes génétiques pour prédire les propriétés thermodynamiques. Nous avons développé des corrélations empiriques pour calculer les propriétés critiques (la température, la pression et le volume) et l'enthalpie de vaporisation afin de compléter la caractérisation de pétrole brut et ses fractions, en comparant les valeurs obtenues à partir de notre modèle avec celles obtenues à partir des corrélations les plus utilisées dans la littérature.

Les résultats obtenus sont tout à fait acceptables car : les valeurs obtenues se comparent favorablement aux données empiriques, où l'écart moyen ne dépasse pas 0,89 % pour l'enthalpie de vaporisation et 2,13 % pour la température critique T_c , 5,13 % pour la pression critique P_c et 1,42 % pour le volume critique V_c . Les corrélations peuvent être améliorées soit en changeant les paramètres du modèle général utilisé, ou bien par la proposition d'un modèle d'équations pour chaque famille d'hydrocarbure.

Les travaux présentés ont permis de répondre, en grande partie à l'objectif général de la thèse qui était de développer un modèle général pour la caractérisation des composés purs et du pétrole brut. Ce développement permet de pallier au fait que le suivi des

procédés de valorisation n'est pas optimal. Le nombre d'analyses étant restreint à cause des coûts et des délais des méthodes de référence.

L'utilisation d'une corrélation s'est imposée comme une méthode de choix pour répondre aux besoins analytiques. En effet, cette méthode présente de nombreux avantages. Tout d'abord, elle est très rapide, peu coûteuse et nécessite peu de données d'entrée. En outre, les mesures de propriétés globales obtenues contiennent une information très riche pour la caractérisation du pétrole brut. Enfin, le développement de modèles de prédiction permet d'estimer simultanément l'ensemble des propriétés d'intérêts. Dans la littérature, les prédictions des propriétés critiques et de l'enthalpie de vaporisation développées à partir des données empiriques s'appliquent de manière générale au suivi de procédés de raffinage industriels.

Le but est alors la transformation du produit pour qu'il réponde aux spécifications techniques et environnementales. Dans le cadre de ce travail, l'objectif était plutôt de caractériser des produits qui sont obtenus lors de l'optimisation de plusieurs procédés de valorisation des pétroles bruts. Ces études ont pour but de tester de nouveaux modèles. La particularité de ce travail réside alors dans le fait que les échantillons à analyser sont très disparates en termes de coupes, d'origines géographiques et de procédés et de gammes de donnée très étendues. La première étape de ce travail de thèse a donc concerné la constitution d'une base de données représentative. La démarche pour la sélection des données a tout d'abord été exposée, aboutissant à une base composée de 380 données pour les composés purs et 213 données pour les fractions pétrolières.

Le bilan réalisé sur les travaux de la littérature a permis d'orienter nos choix vers les méthodes de prétraitements mathématiques de la base de données. De plus, nous avons abordé la nécessité de réduire l'erreur pour le développement du modèle de prédiction. Dans le cadre de l'optimisation de ce modèle, il existe alors une forte interaction entre la méthode de prétraitement appliquée et les variables sélectionnées.

Le potentiel de notre méthode de prédiction des propriétés a donc été évalué. Des modèles basés sur des travaux de la littérature, ont tout d'abord été utilisés pour les comparer avec notre modèle en appliquant un test statistique.

- Andrews, Thomas. "XVIII. The Bakerian Lecture.—On the continuity of the gaseous and liquid states of matter." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 159 (1869): 575-590.
- Andrews, Thomas. "The Bakerian lecture: On the gaseous state of matter." *Proceedings of the Royal Society of London* 24, no. 164-170 (1876): 455-459.
- Antoine, M. Ch. "Nouvelle Relation Entre les Tensions et les Temperatures." *C. r. held Seanc. Acad. Sci. Paris* 107 (1888): 681-684.
- Armentano, Vinicius A., and Renata Mazzini. "A genetic algorithm for scheduling on a single machine with set-up times and due dates." *Production Planning & Control* 11, no. 7 (2000): 713-720.
- Arnaud, Paul. "Cours de chimie organique." (1966).
- ACRF, Analytic Chemistry Research Foundation, T. *Gas Chromatography*. Retrieved from ACRF, (2017). <http://www.gas-chromatography.net/gas-chromatography.php>
- ASTM Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants. ASTM International, 2013.
- ASTM, ASTM. "Annual book of standards." ASTM International 100 (2007): 19428-2959.
- ASTM 445. Drews, Albert W., ed. *Manual on hydrocarbon analysis*. ASTM International. pp. 126-133. 1989.
- ASTM D1160 Drews, Albert W., ed. *Manual on hydrocarbon analysis*. ASTM International. pp. 222-239. 1989.
- ASTM D1298. Drews, Albert W., ed. *Manual on hydrocarbon analysis*. ASTM International. pp. 252-256. 1989
- ASTM D287. Drews, Albert W., ed. *Manual on hydrocarbon analysis*. ASTM International. pp. 109-112. 1989.
- ASTM D2887. Drews, Albert W., ed. *Manual on hydrocarbon analysis*. ASTM International. pp. 444-454. 1989
- ASTM D2892. Drews, Albert W., ed. *Manual on hydrocarbon analysis*. ASTM International. pp. 455-483. 1989
- ASTM D4052. Drews, Albert W., ed. *Manual on hydrocarbon analysis*. ASTM International. pp. 621-624. 1989
- ASTM D86. Drews, Albert W., ed. *Manual on hydrocarbon analysis*. ASTM International. pp. 64-76. 1989
- Baghban, Alireza. "Application of the ANFIS strategy to estimate vaporization enthalpies of petroleum fractions and pure hydrocarbons." *Petroleum Science and Technology* 34, no. 15 (2016): 1359-1366.
- Beasley, John E., and Paul C. Chu. "A genetic algorithm for the set covering problem." *European journal of operational research* 94, no. 2 (1996): 392-404.
- Belghit, Chafik, Yasmina Lahiouel, and Tareq A. Albahri. "New empirical correlation for estimation of vaporization enthalpy of algerian saharan blend petroleum fractions." *Petroleum Science and Technology* 36, no. 15 (2018): 1181-1186.

- Boisson, Jean-Charles, Laetitia Jourdan, El-Ghazali Talbi, and Christian Rolando. "Protein sequencing with an adaptive genetic algorithm from tandem mass spectrometry." arXiv preprint arXiv:0804.1201 (2008).
- BP Statistical review of world energy," 2012, Disponible sur <http://www.bp.com/statisticalreview>.
- Cachadina, I., and A. Mulero. "New corresponding states model for the estimation of the vaporization enthalpy of fluids." *Fluid Phase Equilibria* 287, no. 1 (2009): 33-38.
- Carruth, Grant F., and Riki Kobayashi. "Extension to Low Reduced Temperatures of Three-Parameter Corresponding States: Vapor Pressures, Enthalpies and Entropies of Vaporization, and Liquid Fugacity Coefficients." *Ind. Eng. Chem. Fund. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 11.4 (1972): 509-17.
- Cavett, Robert H. "Physical data for distillation calculations, vapor-liquid equilibria." In *Proc*, pp. 351-354. 1962.
- Chambers, Lance D. *The practical handbook of genetic algorithms: applications*. Chapman and Hall/CRC, 2000.
- Chen, N. H. "Generalized Correlation for Latent Heat of Vaporization." *Journal of Chemical & Engineering Data* 10.2 (1965): 207-10.
- Chieng, Hock Hung, and Noorhaniza Wahid. "A Performance Comparison of Genetic Algorithm's Mutation Operators in n-Cities Open Loop Travelling Salesman Problem." In *Recent Advances on Soft Computing and Data Mining*, pp. 89-97. Springer, Cham, 2014.
- Chitour, Chems Eddine. *Raffinage: les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières*. Office des publications universitaires, 1999.
- Chouchani, Imed. "Utilisation d'un algorithme génétique pour la composition de services Web." (2010).
- Chu, Paul C., and John E. Beasley. "A genetic algorithm for the generalised assignment problem." *Computers & Operations Research* 24, no. 1 (1997): 17-23.
- Chu, Paul C., and John E. Beasley. "A genetic algorithm for the multidimensional knapsack problem." *Journal of heuristics* 4, no. 1 (1998): 63-86.
- Constantinou, Leonidas, and Rafiqul Gani. "New group contribution method for estimating properties of pure compounds." *AIChE Journal* 40, no. 10 (1994): 1697-1710.
- Cox, Graham A., Thomas V. Mortimer-Jones, Robert P. Taylor, and Roy L. Johnston. "Development and optimisation of a novel genetic algorithm for studying model protein folding." *Theoretical Chemistry Accounts* 112, no. 3 (2004): 163-178.
- Daubert, T. E., and R. P. Danner. *API Technical Data Book Petroleum Refining: American Petroleum Institute (API): Washington, DC, 1997*.
- Davis, Lawrence. "Handbook of genetic algorithms." (1991).
- DIPPR Design Institute for Physical Property Data files Version 17.0. American Institute of Chemical Engineers 2003.

- Drews, Albert W., ed. Manual on hydrocarbon analysis. ASTM International, 1989.
- Edmister. Wayne C.. and Byung Ik. Lee. Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Houston: Gulf Pub.. 1984.
- Elliott, Lionel, Derek B. Ingham, Adrian G. Kyne, Nicolae S. Mera, Mohamed Pourkashanian, and Sean Whittaker. "Reaction mechanism reduction and optimisation for modelling aviation fuel oxidation using standard and hybrid genetic algorithms." Computers & chemical engineering 30, no. 5 (2006): 889-900.
- Furtado, A., E. Batista, I. Spohr, and E. Filipe. "Measurement of Density Using Oscillation-Type Density Meters Calibration, Traceability and Uncertainties." Proceedings of the 14ème Congrès International de Métrologie (2009).
- Goldberg, David E., and Robert Lingle. "Alleles, loci, and the traveling salesman problem." In Proceedings of an international conference on genetic algorithms and their applications, vol. 154, pp. 154-159. Lawrence Erlbaum, Hillsdale, NJ, 1985.
- Goldberg. D. E. Genetic Algorithms in Search. Optimization. and Machine Learning. Reading: Addison-Wesley. 1997.
- Goossens, Adriaan G. "Prediction of molecular weight of petroleum fractions." Industrial & engineering chemistry research 35, no. 3 (1996): 985-988.
- Gray, James A., Gerald D. Holder, C. Jeff Brady, John R. Cunningham, John R. Freeman, and Grant M. Wilson. "Thermophysical properties of coal liquids. 3. Vapor pressure and heat of vaporization of narrow boiling coal liquid fractions." Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development 24, no. 1 (1985): 97-107.
- Grefenstette, John, Rajeev Gopal, Brian Rosmaita, and Dirk Van Gucht. "Genetic algorithms for the traveling salesman problem." In Proceedings of the first International Conference on Genetic Algorithms and their Applications, pp. 160-168. 1985.
- Groenzin, Henning, and Oliver C. Mullins. "Molecular size and structure of asphaltenes from various sources." Energy & Fuels 14, no. 3 (2000): 677-684.
- Guggenheim, E. Ao. "The principle of corresponding states." The Journal of Chemical Physics 13, no. 7 (1945): 253-261.
- Gutiérrez, F., and F. Méndez. "Entropy generation minimization for the thermal decomposition of methane gas in hydrogen using genetic algorithms." Energy conversion and management 55 (2012): 1-13.
- Halit, E. "Density measurement." Bentley, Australia: CRC Press LLC (1999).
- Hennessy, Margaret H., and Anne Myers Kelley. "Using real-valued multi-objective genetic algorithms to model molecular absorption spectra and Raman excitation profiles in solution." Physical Chemistry Chemical Physics 6, no. 6 (2004): 1085-1095.
- Holland, John Henry. Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence. MIT press, 1992.

- Hosseinifar, Pouya, and Saeid Jamshidi. "Development of a new generalized correlation to characterize physical properties of pure components and petroleum fractions." *Fluid Phase Equilibria* 363 (2014): 189-198.
- Hussain, M. F., and K. S. Al-Sultan. "A hybrid genetic algorithm for nonconvex function minimization." *Journal of Global Optimization* 11, no. 3 (1997): 313-324.
- Joback, Kevin G., and Robert C. Reid. "Estimation of pure-component properties from group-contributions." *Chemical Engineering Communications* 57, no. 1-6 (1987): 233-243.
- Jin, Wu. "A genetic algorithm for spline least squares calculations." In *Wireless Communications Networking and Mobile Computing (WiCOM), 2010 6th International Conference on*, pp. 1-4. IEEE, 2010.
- John, George H. "Enhancements to the data mining process." PhD diss., stanford university, 1997.
- Karr, Charles L., Donald A. Stanley, and Bernard J. Scheiner. *Genetic algorithm applied to least squares curve fitting*. No. 9339. US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1991.
- Karr, Charles L., Donald A. Stanley, and Bernard J. Scheiner. *Genetic algorithm applied to least squares curve fitting*. No. 9339. US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1991.
- Kay, W. B. "Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressure." *Ind. Eng. Chem* 28, no. 9 (1936): 1014-1019.
- Kesler, Michael G. "Improve prediction of enthalpy of fractions." *Hydrocarbon processing* 153 (1976).
- Korsten. Hans. "Internally Consistent Prediction of Vapor Pressure and Related Properties." *Industrial & Engineering Chemistry Research Ind. Eng. Chem. Res.* 39.3 (2000): 813-20.
- Koza, John R. "Genetic programming as a means for programming computers by natural selection." *Statistics and computing* 4, no. 2 (1994): 87-112.
- IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry. *IUPAC Periodic Table of the Elements* (2013.).
- Lane, Janet L., and Kenneth O. Henderson. "Viscosity measurement: So easy, yet so difficult." *ASTM Standardization News* 32, no. 6 (2004).
- Lee, Byung Ik, and Michael G. Kesler. "A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states." *AIChE Journal* 21, no. 3 (1975): 510-527.
- Lee, Cheol W., and Yung C. Shin. "Construction of fuzzy systems using least-squares method and genetic algorithm." *Fuzzy Sets and Systems* 137, no. 3 (2003): 297-323.
- Lefebvre, Gilles. *Chimie des hydrocarbures*. Editions Technip, 1978.
- Legault, Gisèle. "Un algorithme génétique pour la conception topologique de réseaux téléinformatiques à commutation de paquets." Master's thesis, Université du Québec a Montreal, 1995.
- Li, Ping, Ying-Hua Liang, Pei-Sheng Ma, and Chen Zhu. "Estimations of enthalpies of vaporization of pure compounds at different temperatures by a

- corresponding-states group-contribution method." *Fluid phase equilibria* 137, no. 1-2 (1997): 63-74.
- Liu, Zhi-Yong, Jin Zou, and Lin-Na Hu. "Prediction of the critical pressure of hydrocarbon mixtures by using the properties of pure substances." *Fluid phase equilibria* 143, no. 1-2 (1998): 65-69.
 - Liu, Zhi-Yong. "Estimation of heat of vaporization of pure liquid at its normal boiling temperature." *Chemical Engineering Communications* 184, no. 1 (2001): 221-228.
 - Lydersen, Aksel. *Generalized thermodynamic properties of pure fluids*. No. 4. University of Wisconsin, College of Engineering, 1955.
 - Ma, Peisheng, and Xingmin Zhao. "Modified group contribution method for predicting the entropy of vaporization at the normal boiling point." *Industrial & engineering chemistry research* 32, no. 12 (1993): 3180-3183.
 - Malagoni, Ricardo A., Ricardo M. Andrade, Édio J. Alves, and Moilton R. Franco Jr. "Behavior of the empirical methods for prediction of vaporization enthalpy." *Fluid phase equilibria* 236, no. 1-2 (2005): 256-260.
 - Maubourguet, Patrice, ed. *Grand Larousse Universel*. Larousse, 1991.
 - method": *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*,
 - Meyra, Ariel G., Victor A. Kuz, and Guillermo J. Zarragoicoechea. "Universal behavior of the enthalpy of vaporization: an empirical equation." *Fluid Phase Equilibria* 218, no. 2 (2004): 205-207.
 - Mohammadi, Amir H., and Dominique Richon. "New predictive methods for estimating the vaporization enthalpies of hydrocarbons and petroleum fractions." *Industrial & engineering chemistry research* 46, no. 8 (2007): 2665-2671.
 - Moharam, H. M., R. A. Al-Mehaideb, and M. A. Fahim. "New correlation for predicting the viscosity of heavy petroleum fractions." *Fuel* 74, no. 12 (1995): 1776-1779.
 - Morgan, David L. "Use of Transformed Correlations to Help Screen and Populate Properties within Databanks." *Fluid Phase Equilibria* 256.1-2 (2007): 54-61.
 - Naji, Hassan S. "Characterizing Pure and Undefined Petroleum Components" *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS* 10.2 (2010): 28-48.
 - Normand, Xavier. *L'industrie du raffinage du pétrole: leçons sommaires*. Vol. 1. Editions Technip, 1985.
 - Olinsky, Alan D., John T. Quinn, Paul M. Mangiameli, and Shaw K. Chen. "A Genetic Algorithm Approach to Nonlinear Least Squares Estimation." *International Journal of Mathematical Education in Science and Technology* 35.2 (2004): 207-17.
 - Othmer, Donald F., EH Ten Eyck, and Stanley Tolin. "Equilibrium Flash Vaporization of Petroleum Crude Oils or Fractions." *Industrial & Engineering Chemistry* 43, no. 7 (1951): 1607-1613.
 - Parhizgar, Hossein, Mohammad Reza Dehghani, and Azin Eftekhari. "Modeling of vaporization enthalpies of petroleum fractions and pure hydrocarbons using genetic programming." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 112 (2013): 97-104.

- Perret, J., and P. Wuithier. "Pétrole brut et fractions pétrolières. 296 e ed." Paris: Institut Français de Pétrole(1958).
- Pitzer, Kenneth S., David Z. Lippmann, R. F. Curl Jr, Charles M. Huggins, and Donald E. Petersen. "The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization1." *Journal of the American Chemical Society* 77, no. 13 (1955): 3433-3440.
- Poling, Bruce E., John M. Prausnitz, and John P. O'connell. *The properties of gases and liquids. Vol. 5.* New York: Mcgraw-hill, 2001.
- Riazi, Mohammad R., and Yousef A. Roomi. "Use of the refractive index in the estimation of thermophysical properties of hydrocarbons and petroleum mixtures." *Industrial & engineering chemistry research* 40, no. 8 (2001): 1975-1984.
- Riazi, Mohammad R. "A continuous model for C7+ fraction characterization of petroleum fluids." *Industrial & engineering chemistry research* 36, no. 10 (1997): 4299-4307.
- Riazi, Mohammad R., and Taher A. Al-Sahhaf. "Physical properties of n-alkanes and n-alkylhydrocarbons: application to petroleum mixtures." *Industrial & engineering chemistry research* 34, no. 11 (1995): 4145-4148.
- Riazi, Mohammad R., and Thomas E. Daubert. "Prediction of the composition of petroleum fractions." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 19, no. 2 (1980): 289-294.
- Riazi, Mohammad R. "Distribution Model for Properties of Hydrocarbon-plus Fractions." *Industrial & Engineering Chemistry Research Ind. Eng. Chem. Res.* 28.11 (1989): 1731-735.
- Riazi, Mohammad R. and Thomas E. Daubert. "Characterization Parameters for Petroleum Fractions." *Industrial & Engineering Chemistry Research Ind. Eng. Chem. Res.* 26.4 (1987): 755-59.
- Riazi, Mohammad R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions.* W. Conshohocken. PA: ASTM International. 2005.
- Riedel, L. "Kritischer Koeffizient, Dichte des gesättigten dampfes und verdampfungswärme. untersuchungen über eine erweiterung des theorems der übereinstimmenden zustände. Teil III." *Chemie Ingenieur Technik* 26, no. 12 (1954): 679-683.
- Schwefel, Hans-Paul. *Numerical optimization of computer models.* John Wiley & Sons, Inc., 1981.
- Schneider, Donald F. "Select the right hydrocarbon molecular weight correlation." *Chemical engineering progress* 94 (1998): 40-44.
- Selover, Theodore B. "Experimental Project Results from the Design Institute for Physical Property Data (DIPPR) of the American Institute of Chemical Engineers." *Journal of Chemical & Engineering Data J. Chem. Eng. Data* 41.6 (1996): 1211.
- Sivanandam, S. N.. and S. N. Deepa. *Introduction to Genetic Algorithms.* Berlin: Springer. 2007.
- Speight, James G. *The chemistry and technology of petroleum.* CRC press, 2014.

- Stiver, Warren, and Donald Mackay. "Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures." *Environmental science & technology* 18, no. 11 (1984): 834-840.
- Svoboda, Václav, and Pavlína Dočkalová. "Extension of the group contribution method for the calculation of the heat of vaporization." *Fluid Phase Equilibria* 54 (1990): 293-299.
- Tables, T.T. 1994. Thermodynamic Research Center. Texas A&M University: College Station, TX.
- Taillard, Éric D. "Heuristic methods for large centroid clustering problems." *Journal of Heuristics* 9, no. 1 (2003): 51-73.
- Tatar, Afshin, Ali Barati-Harooni, Mohammad Partovi, Adel Najafi-Marghmaleki, and Amir H. Mohammadi. "An accurate model for predictions of vaporization enthalpies of hydrocarbons and petroleum fractions." *Journal of Molecular Liquids* 220 (2016): 192-199.
- Technical Data Book - Petroleum Refining. Washington, DC: API. American Petroleum Institute. 1983.
- Trouton, Frederick. "IV. On molecular latent heat." *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 18, no. 110 (1884): 54-57.
- Tsonopoulos, Constantine, John L. Heidman, and S. Hwang. "Thermodynamic and transport properties of coal liquids." (1986).
- Twu. Chorngh H. "An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-tar Liquids." *Fluid Phase Equilibria* 16.2 (1984): 137-50.
- Twu. Chorngh H. "Prediction of Thermodynamic Properties of Normal Paraffins Using Only Normal Boiling Point." *Fluid Phase Equilibria* 11.1 (1983): 65-81.
- Vetere. Alessandro. "Methods to Predict the Critical Constants of Organic Compounds." *Fluid Phase Equilibria* 109.1 (1995): 17-27.
- Van der Waals, Johannes Diderik. *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand*. Vol. 1. Sijthoff, 1873.
- Vetere. Alessandro. "Methods to Predict the Vaporization Enthalpies at the Normal Boiling Temperature of Pure Compounds Revisited." *Fluid Phase Equilibria* 106.1-2 (1995): 1-10.
- Vetere. Alessandro. "New Correlations for Predicting Vaporization Enthalpies of Pure Compounds." *The Chemical Engineering Journal* 17.2 (1979): 157-62.
- Wagner, W. "New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations." *Cryogenics* 13, no. 8 (1973): 470-482.
- Watson, K. M. "Thermodynamics of the liquid state." *Industrial & Engineering Chemistry* 35, no. 4 (1943): 398-406.
- Wauquier, Jean-Pierre. *Petroleum refining: crude oil, petroleum products, process flowsheets*. Vol. 1. Editions Technip, 1995.
- Whitson, Curtis H. "Characterizing hydrocarbon plus fractions." *Society of Petroleum Engineers Journal* 23, no. 04 (1983): 683-694.
- Winn, F. W. "Physical properties by nomogram." *Petroleum Refiner* 36, no. 2 (1957): 157-159.

- Workman, D. Susan. "Simulated Distillation Measurement." *Distillation and Vapor Pressure Measurement in Petroleum Products* 38 (2008).
- Wuithier, Pierre. *Le pétrole: raffinage et génie chimique*. 2 (1965). Editions Technip, 1965.
- Yaws, Carl L. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. Norwich, NY: William Andrew, 2008.
- Yu, Haibin, Xinhe Xu, Jinsong Xue, and Haobo Wang. "Genetic algorithm for single machine scheduling with general early-tardy penalty weights." In *American Control Conference, 1999. Proceedings of the 1999*, vol. 2, pp. 885-889. IEEE, 1999.
- Zhao, Luwei, Na Ni, and Samuel H. Yalkowsky. "A modification of Trouton's rule by simple molecular parameters for hydrocarbon compounds." *Industrial & engineering chemistry research* 38, no. 1 (1999): 324-327.
- Zinflou, Arnaud, Caroline Gagné, and Marc Gravel. "Crossover operators for the car sequencing problem." In *European Conference on Evolutionary Computation in Combinatorial Optimization*, pp. 229-239. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.

ANNEXE



New empirical correlation for estimation of vaporization enthalpy of algerian saharan blend petroleum fractions

Chafik Belghit, Yasmina Lahiouel & Tareq A. Albahri

To cite this article: Chafik Belghit, Yasmina Lahiouel & Tareq A. Albahri (2018) New empirical correlation for estimation of vaporization enthalpy of algerian saharan blend petroleum fractions, Petroleum Science and Technology, 36:15, 1181-1186, DOI: [10.1080/10916466.2018.1465965](https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1465965)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1465965>



Published online: 07 May 2018.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 13



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



New empirical correlation for estimation of vaporization enthalpy of algerian saharan blend petroleum fractions

Chafik Belghit ^{a,b}, Yasmina Lahiouel^{a,b}, and Tareq A. Albahri^c

^aDépartement de Génie des Procédés, Université de 8 Mai 1945, Guelma, Algeria; ^bLaboratoire des Silicates Polymères et Nanocomposites, Université de 8 Mai 1945, Guelma, Algeria; ^cChemical Engineering Department, Kuwait University, Safat, Kuwait

ABSTRACT

A Real-coded Genetic Algorithm has been used to develop a new correlation to estimate the enthalpy of vaporization for pure compounds and petroleum fractions as a function of the normal boiling point and specific gravity. In developing the correlation 80% of the data was used and the remaining are used for validation. The results of the proposed correlations are compared to others in literature. The comparison indicates that the proposed model is simple to use and more accurate than the most common correlations for predicting the enthalpy of vaporization of pure compounds and petroleum fractions.

KEYWORDS

characterization correlation; enthalpy of vaporization; genetic algorithm; petroleum fraction; pure compounds

1. Introduction

Knowledge of the physical, chemical and thermodynamic properties of petroleum mixtures play an important role in the design and operation of almost every part of equipment in the petroleum industry. In chemical processes, we need to know these data to improve the efficiency of equipment and optimize time and energy consumption. That is, to minimize the cost of production (Riazi 2005). Some physical properties of mixtures are easily measurable, such as specific gravity, while other properties such as the critical properties and enthalpy of vaporization cannot be measured easily. (Constantinou, and Gani 1994; Riazi 2005).

The enthalpy of vaporization (ΔH^{vap}) is of great value in various areas of science and engineering applications such as volumetric properties and heat flux calculations. Several correlations have been proposed for predicting the ΔH^{vap} of pure compounds (PC) and petroleum fractions (PF). In this study we consider some of the well-recognized analytical models based on the knowledge of some molecular properties or on the properties of the liquid–vapor equilibrium. The most widely used correlations in the industry are available in the literature (Riazi and Daubert 1980; Vetere 1995; Liu 2001; Morgan 2007; Mohammadi and Richon 2007; Cachadina and Mulero 2009; Parhizgar, Dehghani, and Eftekhari 2013; Tatar et al. 2016; Baghban 2016). These methods are categorized into several groups based on a number of several criteria. In the most convenient classification, such methods are categorized into theoretical, semi-theoretical and empirical relations. Many models have been developed based on the principle of the structural groups contributions, however, these group contribution methods cannot be used for mixtures of indefinite compositions such as petroleum fractions (Hosseinifar and Jamshidi 2014).

The main objective of this work is to develop a novel and accurate model for the prediction of the ΔH^{vap} for both pure compounds and petroleum fractions. For this, we proposed a nonlinear function the coefficients of which need to be optimized. Several popular algorithms are available to optimize nonlinear functions such as the least-squares method. However, using this method in the optimization of nonlinear

functions is sometimes insufficient. The common problem is that it may converge to a local optimum rather than a global optimum (Olinsky et al. 2004). Genetic algorithms have been successfully applied to optimize nonlinear functions and could be more effective against the least-squares method (Olinsky et al. 2004; Jin 2010). For this reason, we used real-coded genetic algorithm (RCGA) to globally optimize the coefficients of the new model.

2. The new generalized empirical correlation

The main objective is to find a function that relates a characteristic property with the input parameters. Riazi and Daubert (2005), constructed a simple equation for predicting the properties of undefined petroleum fractions. The equation is given as

$$\theta = a\theta_1^b\theta_2^c \quad (1)$$

Where, θ is the characteristic property to be predicted. θ_1 and θ_2 are any two input parameters that should represent molecular energy and molecule size, e.g. of properties that may be used as pairs of correlating parameters (θ_1, θ_2) in (Eq. 1) (Normal boiling point, Specific gravity), (Normal boiling point, Refractive index) and (molecular dynamic viscosity, Specific gravity).

The following polynomial function (Eq. 2) was inspired by the above Equation (1) of Riazi and Daubert. The final form is deduced after testing several combinations between the input parameters.

$$\theta = a\theta_1^b + c\theta_2^d + e\theta_1^f\theta_2^g \quad (2)$$

Parameters a-g are constants that have specific values for the ΔH^{vap} correlation. We used a genetic algorithm to obtain the globally optimized values of the constants a-g in Equation (2).

2.1. Sources of data

There are several sources that provide experimental data. In this work a number of 243 enthalpy of vaporization data for pure compounds and 127 data points for petroleum fractions were collected from previous studies; Parhizgar, Dehghani, and Eftekhari (2013) databank contains 62 data points for pure hydrocarbon and 58 data points for petroleum fractions, DIPPR's data banks (DIPPR Data files 2003) developed by the Institute of Chemical Engineering at the University of Pennsylvania, and the data banks of the Thermodynamical Research Center (TRC) (Tables, T.T. 1994). For petroleum fractions, the experimental data in the literature is scarce. For example, the data of Gray et al. (1985) is limited to only 8 narrow boiling coal liquid fractions. We therefore used experimental data of three Algerian crude oils (called Sahara Blend) with 61 petroleum fractions.

3. Genetic Algorithms

Genetic Algorithms (GA) are powerful tools for problem solving developed by John Holland (Sivanandam and Deepa 2007). They are widely applicable stochastic research and optimization methods based on the mechanics of natural selection and natural evolution (Golberg 1989). Genetic Algorithms work on a population of individuals. These individual consist of strings of genes called chromosomes. Each individual represents candidate solutions to the optimization problem at hand and each individual is evaluated to give some measure of its fitness. Some individuals undergo stochastic transformations by means of genetic operations to form new individuals (Sivanandam and Deepa 2007).

3.1. Definitions of GA operators

The main operators used by GA are the selection, crossover and mutation. The "initial population" corresponds to the starting set of individuals (Figure 1 shows an example of an individual) which are to be evolved by the GA. These individuals are formed by randomly selecting a group of probable solutions for the problem under study. "Fitness" is the representative of the objective function in the genetic

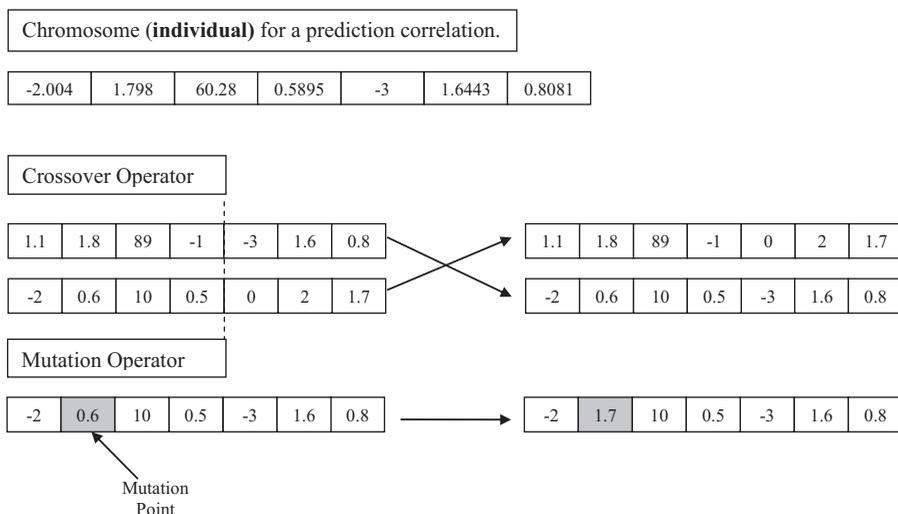


Figure 1. Main operators used by Genetic Algorithm.

algorithm. It is a measure of the quality of the candidate solution represented by the chromosomes following their ability to achieve the objective function criteria. “Selection” randomly chooses the reproduction candidate, parent. However, the best individuals, according to their fitness, will have a higher probability of contributing one or more times in the next generation. Out of the many available selection methods we used the roulette wheel selection in this study.

“Crossover” mixes information of parents; selecting a point where the chains interchange information. Figure 1 shows an example of some commonly used crossover operators for GA. “Mutation” occasionally changes the value of a string of genes, which creates new individuals by making changes in a single individual. Mutation operator helps to augment population diversity by introducing new genetic material. As shown in Figure 1. A small mutation rate ranging between (0.001) and (0.01) have always been adopted (Chambers 1998; Chieng and Wahid 2014). We set this mutation probability for our implementation at 0.0033.

When new individuals are evaluated, a new population is formed by selecting the more fit individuals from the parent population and new individuals. After several generations, genetic algorithm converges to the best individual, which represents an optimal solution to the problem. The general structure of the Genetic algorithms is shown in Figure 2.

4. Results and discussion

In this work, a new empirical method was developed to predict the enthalpy of vaporization at NBP for both pure compounds and petroleum fractions. The optimized values for the coefficients of Eq. (2) are shown in Eq. (3). After developing this generalized correlation, we compared it against some of the well-recommended correlations by Riazi and Daubert (1980), Vetere (1995), Morgan (2007) and Parhizgar, Dehghani, and Eftekhari (2013).

$$\Delta H^{\text{vap}} = 0.2065T_b^{0.9265} + 0.6545SG^{-0.9197} - 0.5590T_b^{0.5806}SG^{-0.3265} \quad (3)$$

Using all the experimental data compiled in this study, the Average Absolute Error (AAE%) and the correlation coefficient (R^2) for all methods were calculated for pure compounds per chemical families and for petroleum fraction, as shown in Figure 3. As shown in Figure 3 our new correlation is more accurate than all other empirical models and has the potential for calculating the enthalpy of vaporization of both pure compounds and petroleum fractions. Therefore, the superiority of the new correlation over the other empirical methods has been verified for the experimental data available. The proposed correlation in this work is more convenient to use as it requires only the specific gravity and

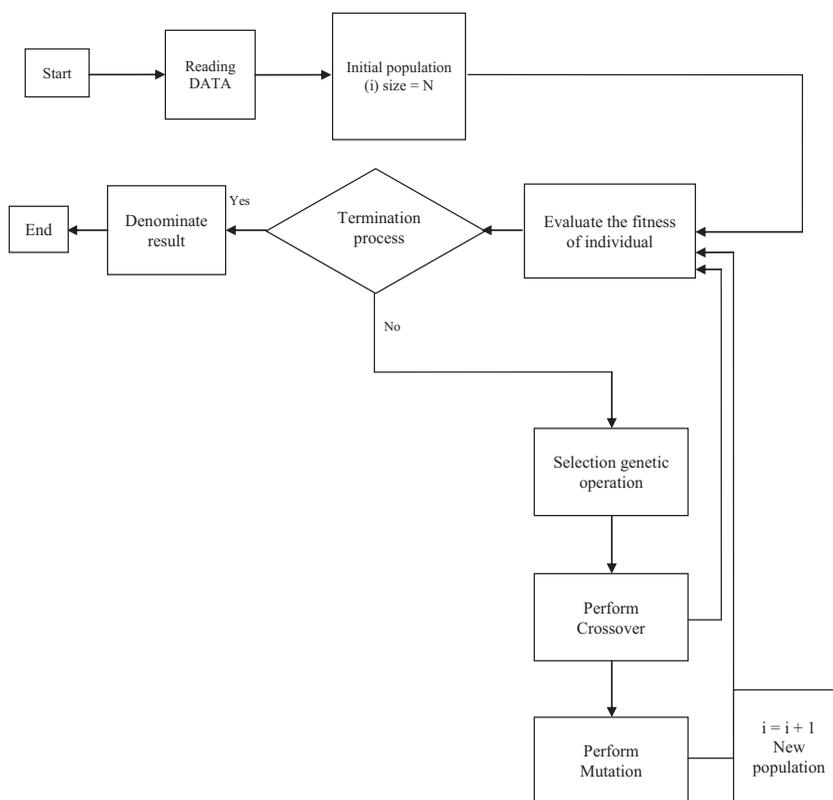


Figure 2. Flow chart showing the various steps in our genetic algorithm program.

boiling point as input parameters and can further be applied for both pure compounds and petroleum fractions.

To estimate the ability of the developed correlation to predict the enthalpy of vaporization of pure compounds we tested this correlation to predict the enthalpy of an independent set of data (about 20% of the experimental data compiled in this study) which are not used in the data base of GA during the development of the proposed correlation. The ΔH^{vap} predicted from our model versus the corresponding experimental data is shown in **Figure 4** for petroleum fractions and **Figure 5** for pure compounds. A tight

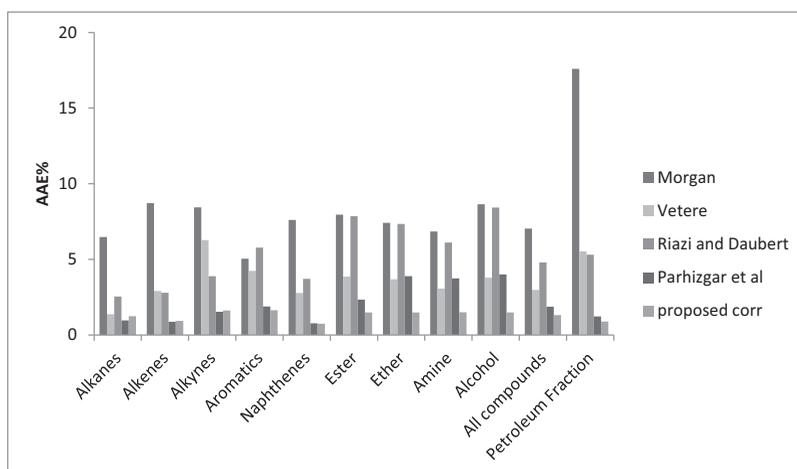


Figure 3. A comparison of all methods in prediction of enthalpy of vaporization for various types of compounds and petroleum fractions.

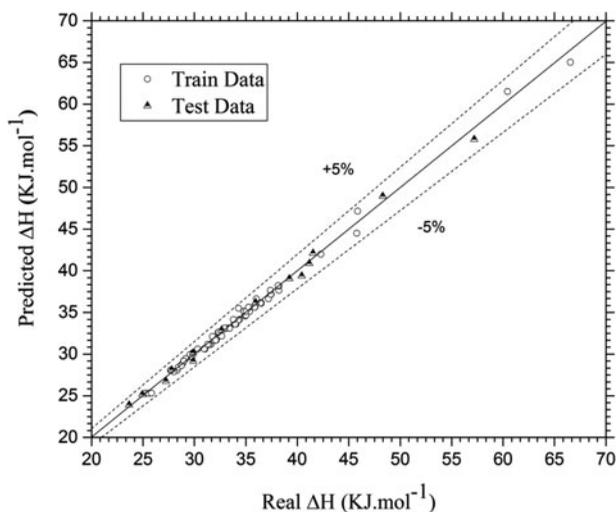


Figure 4. Predicted enthalpies of vaporization of algerian saharan blend petroleum fractions from the new model versus the experimental enthalpies of vaporization values.

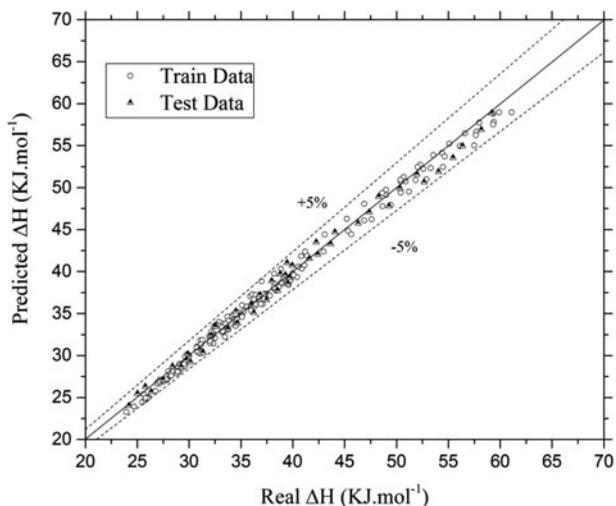


Figure 5. Predicted enthalpies of vaporization of pure compounds from the new model versus the experimental enthalpies of vaporization values.

alliance of points around the 45° line for the data illustrates a good correlation and the ability of the new model to predict of ΔH^{vap} . We notice that the predicted values of ΔH^{vap} for the new set of data as shown in Figures 4–5 are comparable to those of the training data which demonstrates the predictive ability of the proposed correlation for new data. The new correlation has successfully predicted more than 49% of the experimental data with AAE% less 1% and 84% less 2.5% and 100% of the data with AAE% less than 5% and $R^2 = 0.99$. It can be concluded that there is admirable accord between the literature experimental data and calculated values by the new model.

5. Conclusion

In this paper we proposed a general equation model to predict the enthalpy of vaporization at the NBP for both pure compounds and petroleum fractions. We used genetic algorithms to determine the coefficients of the proposed equation. The model gave very good results, thus fulfilling the main objective of this work

which is to provide a simple correlation model that predicates the ΔH^{vap} of pure compounds as well as petroleum fractions using two input parameters; the boiling point and specific gravity. The comparison with the literature shows that our model is more accurate compared to other conventional methods and gave comparable results to those obtained experimentally.

ORCID

Chafik Belghit  <http://orcid.org/0000-0001-7703-7037>

References

- Baghban, A. 2016. Application of the ANFIS strategy to estimate vaporization enthalpies of petroleum fractions and pure hydrocarbons. *Pet Sci Technol.* 34 (15):1359–66.
- Cachadina, I., and A. Mulero. 2009. New corresponding states model for the estimation of the vaporization enthalpy of fluids. *Fluid Phase Equilib.* 287:33–38.
- Chambers, L. D. ed. 1998. Algorithms to Improve the Convergence of a Genetic Algorithm with a Finite State Machine Genome. In *Practical handbook of genetic algorithms: complex coding systems*, Vol. 3. Boca Raton: CRC press.
- Chieng, H. H., and N. Wahid. 2014. A Performance comparison of genetic algorithm's mutation operators in n-cities open loop travelling salesman problem. In *Recent advances on soft computing and data mining springer*, 89–97. Cham.
- Constantinou, L., and R. Gani. 1994. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE Journal* 40 (10):1697–710.
- DIPPR. 2003. *Design institute for physical property data files version 17.0*. Pennsylvania: American Institute of Chemical Engineers.
- Golberg, D. E. 1989. *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*. Reading: Addison Wesley.
- Gray, J. A., G. D. Holder, C. J. Brady, J. R. Cunningham, J. R. Freeman, and G. M. Wilson. 1985. Thermophysical properties of coal liquids. 3. Vapor pressure and heat of vaporization of narrow boiling coal liquid fractions. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 24 (1):97–107.
- Hosseiniifar, P., and S. Jamshidi. 2014. Development of a new generalized correlation to characterize physical properties of pure components and petroleum fractions. *Fluid Phase Equilibria* 363:189–98.
- Jin, W. 2010. A genetic algorithm for spline least squares calculations. In *Wireless Communications Networking and Mobile Computing (WiCOM), 2010 6th International Conference on*, Chengdu, China: IEEE, 1–4.
- Liu, Z. Y. 2001. Estimation of heat of vaporization of pure liquid at its normal boiling temperature. *Chemical Engineering Communications* 184 (1):221–28.
- Mohammadi, A. H., and D. Richon. 2007. New predictive methods for estimating the vaporization enthalpies of hydrocarbons and petroleum fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46:2665–71.
- Morgan, D. L. 2007. Use of transformed correlations to help screen and populate properties within databanks. *Fluid Phase Equilibria* 256 (1–2):54–61.
- Olinsky, A. D., J. T. Quinn, P. M. Mangiameli, and S. K. Chen. 2004. A genetic algorithm approach to nonlinear least squares estimation. *Int. J. Math. Ed. Sc. Tech.* 35 (2):207–17.
- Parhizgar, H., M. R. Dehghani, and A. Eftekhari. 2013. Modeling of vaporization enthalpies of petroleum fractions and pure hydrocarbons using genetic programming. *J. Pet. Sci. Eng* 112:97–104.
- Riazi, M. R., and T. H. Daubert. 1980. Simplify property predictions. *Hydrocarbon Process* 59:115–16.
- Riazi, M. R. 2005. *Characterization and properties of petroleum fractions*, Vol. 50. West Conshohocken: ASTM international.
- Sivanandam, S. N., and S. N. Deepa. 2007. *Introduction to genetic algorithms*. Berlin, Germany: Springer Science & Business Media.
- Tables, T. T. 1994. *Thermodynamic Research Center*. College Station, TX: Texas A&M University.
- Tatar, A., A. Barati-Harooni, M. Partovi, A. Najafi-Marghmaleki, and A. H. Mohammadi. 2016. An accurate model for predictions of vaporization enthalpies of hydrocarbons and petroleum fractions. *Journal of Molecular Liquids* 220: 192–99.
- Vetere, A. 1995. Methods to predict the vaporization enthalpies at the normal boiling temperature of pure compounds revisited. *Fluid Phase Equilibria* 106:1–10.